

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em
amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS**

Tese de Doutorado

Alessandra Furtado da Silva

Florianópolis
2004

**Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em
amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS**

Alessandra Furtado da Silva

Orientador: Bernhard Welz

Co-orientadores: Adilson J. Curtius

Vera Lúcia A.F. Bascuñan

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal de
Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção
do título de Doutora em Química Analítica

Florianópolis

2004

“Um cientista que perde a sua capacidade
de se esvaziar, e de se colocar como uma criança
aventureira diante do desconhecido, torna-se
estéril de novas idéias”

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Bernhard Welz, por toda orientação e dedicação com que foi conduzida esta tese, e não apenas como orientador, mas como um pesquisador que aprecia superar desafios sem jamais perder o bom humor.

Aos meus co-orientadores, Adilson e Vera, e a todos os amigos do Laboratório 207/211, pessoas que conviveram comigo durante 4 anos, com as minhas alegrias e tristezas, com os meus fracassos e vitórias.

Ao meu amigo Daniel, com quem aprendi muito nestes últimos anos, pela sua paciência comigo e pelo companheirismo no treinamento em Berlim.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, e Analytik Jena, pela doação do protótipo CS AAS.

Aos meus amigos da República e do Grupo de Oração Universitário, que fizeram de Florianópolis, nesses 4 anos, um lugar melhor e mais feliz para eu viver.

À minha família, simplesmente por ela existir, por ter me dado muito amor e incentivo. Se hoje percorri esta estrada, é porque tenho um lar que me impulsionou a sempre seguir em frente.

Ao meu marido, Alessandro, por seu amor, sua amizade, sua compreensão, por ser o homem com quem me casei e a quem eu entreguei o meu coração.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	V
LISTA DE ABREVIACÕES.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	X
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	1
1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)	1
1.1.2 Curvas de pirólise e atomização.....	3
1.1.3 Modificadores químicos.....	4
1.1.3.1 Modificadores químicos permanentes.....	6
1.1.3.2 Mecanismos de modificadores químicos.....	8
1.1.4 Técnica do Vapor Frio para Mercúrio (CV AAS).....	10
1.1.5 Análise direta de sólidos em GF AAS (SS-GF AAS).....	11
1.1.5.1 Avaliação da situação atual.....	13
1.1.5.2 Quando o método é realmente útil?.....	15
1.1.5.3 O processo de atomização.....	16
1.1.5.4 Sensibilidade.....	17
1.1.6 Processos.....	17
1.1.6.1 Limites de Detecção e Quantificação (LOD e LOQ).....	17
1.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS).....	18
1.2.1 Interferências em ICP-MS.....	20
1.2.1.1 Interferências Espectrais.....	21
1.2.1.2 Interferências Não Espectrais.....	23
1.2.2 Introdução de Amostras.....	25
1.2.2.1 A Vaporização Eletrotérmica (ETV)	26
1.2.3 Modificadores e Carreadores em ETV-ICP-MS.....	29
1.2.4 Curvas de Pirólise e Vaporização em ETV-ICP-MS.....	31
1.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA.....	35

1.3.1 Correção de fundo.....	35
1.3.2 Fonte de radiação.....	37
1.3.3 Novo conceito instrumental.....	38
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	42
CAPÍTULO 3. INVESTIGAÇÃO 1: METAIS NOBRES COMO MODIFICADORES QUÍMICOS PERMANENTES PARA A DETERMINAÇÃO DE Hg EM AMOSTRAS AMBIENTAIS CERTIFICADAS USANDO AMOSTRAGEM SÓLIDA EM GF AAS E CALIBRAÇÃO COM PADRÕES AQUOSOS.....	44
3.1 INTRODUÇÃO.....	44
3.2 METODOLOGIA.....	47
3.2.1 Instrumentação e procedimento.....	47
3.2.2 Reagentes e materiais certificados.....	49
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.3.1 Modificadores químicos permanentes para amostras ambientais sólidas	50
3.3.2 Tamanho de partícula e massa da amostra.....	53
3.3.3 Modificadores químicos permanentes para soluções aquosas.....	54
3.3.4 Dados da massa característica.....	56
3.3.5 Resultados analíticos e parâmetros de mérito.....	58
3.4 CONCLUSÕES.....	59
CAPÍTULO 4. INVESTIGAÇÃO 2: DETERMINAÇÃO DE Hg E TI EM AMOSTRAS AMBIENTAIS CERTIFICADAS USANDO ETV-ICP-MS COM AMOSTRAGEM POR SUSPENSÃO, PERMANGANATO COMO MODIFICADOR E CALIBRAÇÃO COM PADRÕES AQUOSOS.....	61
4.1 INTRODUÇÃO.....	61
4.2 METODOLOGIA.....	62
4.2.1 Instrumentação.....	62
4.2.2 Reagentes e amostras.....	63
4.2.3 Modificador permanente.....	64
4.2.4 Preparo da suspensão.....	65
4.2.5 Calibração.....	65
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.3.1 Programa de temperatura do ETV.....	66

4.3.2 Tempo de repouso.....	69
4.3.3 Resultados analíticos e parâmetros de mérito.....	70
4.4 CONCLUSÕES.....	72
CAPÍTULO 5. INVESTIGAÇÃO 3: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE TI EM CARVÃO USANDO AMOSTRAGEM SÓLIDA E ESPECTROMETRIA ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA.....	74
5.1 INTRODUÇÃO.....	74
5.2 METODOLOGIA.....	75
5.2.1 Instrumentação.....	75
5.2.2 Reagentes e materiais certificados.....	77
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.3.1 Desenvolvimento do método.....	78
5.3.2 Espectro de absorção molecular.....	84
5.3.3 Resultados Analíticos.....	86
5.3.4 Parâmetros de Mérito.....	88
5.4 CONCLUSÕES.....	90
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES GERAIS.....	91
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS.....	92
CAPÍTULO 8. ARTIGOS PUBLICADOS.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curvas esquemáticas de pirólise e atomização no forno de grafite. Na curva de pirólise A , a medida de absorvância integrada com uma temperatura de atomização ótima T_4 é plotada versus a temperatura de pirólise como uma variável. T_1 é a temperatura máxima a que o analito pode ser termicamente submetido sem perdas em uma dada matriz. T_2 é a temperatura na qual o analito vaporiza quantitativamente. A curva de atomização B mostra a absorvância integrada na dependência da temperatura de atomização. T_3 é a temperatura de aparecimento do sinal, na qual o primeiro sinal de atomização pode ser observado e T_4 é a temperatura ótima de atomização.	4
Figura 2. Vantagens e desvantagens da SS-GF AAS considerando as propriedades analíticas.	12
Figura 3. Espectrômetro de absorção atômica equipado com acessório para a introdução direta de amostra sólida. (1) Forno de grafite; (2) Acessório de introdução de amostra sólida; (3) Micro-balança acoplada.....	14
Figura 4. Esquema de um instrumento de ICP-MS, bem como os sistemas mais utilizados para a introdução de amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e as linhas cheias na forma de aerossol.	19
Figura 5. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização.....	27
Figura 6. Curvas de pirólise para suspensão de MESS-2 e solução aquosa: (—□—) suspensão sem modificador/carreador; (—●—) suspensão Ru + NaCl, (—▼—) solução aquosa Ru + NaCl e (—△—) solução aquosa sem modificador/carreador. Temp. de vaporização: 2300°C e vazão do gás 1,21 L min ⁻¹ . Retirada de Dias, L. F. <i>et al.</i> Spectrochim. Acta Part B 57 (2003) 2003-2015.	33

Figura 7. Curvas de vaporização para ^{75}As , ^{55}Mn , ^{208}Pb e ^{77}Se na presença de 2 μg de Pd como modificador/carreador, usando uma temperatura de pirólise de 1000 °C. Retirada de Maia, S.M., J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 1081-1086.	34
Figura 8. Curvas de vaporização para ^{75}As , ^{55}Mn , ^{208}Pb e ^{77}Se na presença de 2 μg de Pd como modificador e 1 μg de NaCl como carreador, usando uma temperatura de pirólise de 900°C. Retirada de Maia, S.M., J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 1081-1086.	34
Figura 9. Arranjo esquemático de um CS AAS.	39
Figura 10. Curvas de Pirólise para a determinação de Hg em materiais ambientais certificados usando SS GF AAS e (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) Ru como modificadores permanentes e (—●—) sem modificador. (a) PACS-2 Marine Sediment, (b) RS-3 River Sediment, (c) City Waste Incineration Ash, (d) Sewage Sludge of Industrial Origin e (e) Buffalo River Sediment.....	51
Figura 11. Correlação linear entre os valores de absorvância integrada normalizada e os valores certificados para Hg em cinco amostras ambientais certificadas usando SS-GF AAS e Pd como modificador permanente; (a) Buffalo River Sediment, (b) PACS-2 Marine Sediment, (c) Sewage Sludge of Industrial Origin, (d) RS-3 River Sediment e (e) City Waste Incineration Ash.....	52
Figura 12. Curvas de pirólise para a determinação de Hg em solução aquosa com 5% v/v HNO_3 , usando (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) Ru como modificadores permanentes e (—+—) Pd-Mg como modificador em solução.....	54
Figura 13. Curvas de pirólise para a determinação de Hg em solução aquosa com a adição de ditizona usando (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) como modificadores permanentes e (—+—) Pd-Mg como modificador em solução.....	55

- Figura 14.** Curvas de pirólise para a determinação de Hg em solução aquosa com a adição de $30 \text{ g L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ usando (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) Ru como modificadores permanentes e (—●—) sem modificador..... 56
- Figura 15.** Curvas de pirólise para Hg e Tl em uma suspensão de sedimento *Buffalo River* (5 mg mL^{-1}) e uma solução aquosa de concentração equivalente: A: Hg em solução aquosa; B: Hg em suspensão; C: Tl em solução aquosa e D: Tl em suspensão: -□- sem modificador; -▼- com $0,0742 \text{ mg K}$; -▽- com $0,2084 \text{ mg Mn}$; -▲- com $0,6 \text{ mg KMnO}_4$; -◆- com $0,6 \text{ mg KMnO}_4$ em um tubo tratado com Ru. A temperatura de vaporização foi de 900°C 66
- Figura 16.** Curvas de pirólise para Hg (A) e Tl (B) da suspensão de *Buffalo River* (5 mg mL^{-1}): -▼- 15 horas; -▲- 40 horas após a preparação da suspensão, e -■- solução aquosa de concentração equivalente; todas as soluções com $0,6 \text{ mg KMnO}_4$. A temperatura de vaporização foi de 1000°C 69
- Figura 17.** Sinais de absorvância obtidos para o carvão BCR-180 em $276.787 \pm 0.2 \text{ nm}$ usando uma temperatura de pirólise de 600°C e uma temperatura de atomização de 1700°C 78
- Figura 18.** Curvas de pirólise e atomização para $1,0 \text{ ng Tl}$ em ácido nítrico $5\% \text{ v/v}$; sem modificador, com Pd adicionado em solução, e com Ru como modificador permanente. 79
- Figura 19.** Curvas de pirólise e atomização para os materiais de referência SARM-19 e BCR-180; sem modificador, com Pd adicionado em solução e com Ru como modificador permanente. 80
- Figura 20.** Absorvância versus tempo gravado no pixel central (276.787 nm) para o carvão BCR-180; sem modificador; temperatura de pirólise de 600°C , temperatura de atomização de 1700°C ; (a) sem correção de fundo (b) com correção de fundo usando pixel No. 260; as barras verticais indicam a janela usada para a integração sinal do analito. 81

Figura 21. Absorvância versus tempo gravado no pixel central (276.787 nm) para o carvão SARM-19; sem modificador; temperaturas de pirólise de 600°C, temperatura de atomização de 1700°C; (a) sem correção de fundo (b) com correção de fundo usando o pixel nº 260; as barras verticais indicam a janela usada para a integração do sinal do analito. 82

Figura 22. Absorvância versus tempo gravado com cinco pixels individuais, o pixel central (276.787 nm) e os dois pixels vizinhos de cada lado, para o carvão BCR-180 com Pd adicionado em solução como modificador; temperatura de pirólise de 700°C, temperatura de atomização de 1800°C; as barras verticais indicam a janela usada para a integração do sinal do analito. 83

Figura 23. Absorvância versus gravado com cinco pixels individuais, o pixel central (276.787 nm) e os dois pixels vizinhos de cada lado, para o carvão SARM-19 sem modificador; temperatura de pirólise de 800°C, temperatura de atomização de 1800°C; as barras verticais indicam a janela usada para a integração do sinal do analito. 83

Figura 24. Espectro de absorção molecular gravado durante a etapa de atomização na vizinhança do comprimento de onda do tálio em 276.787 ± 0.2 nm; temperatura de pirólise de 800°C, temperatura de atomização de 1800°C; a) carvão SARM-19 sem modificador; b) sedimento HISS-1 + 20 µg KHSO₄. 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas dos PGMs usados como modificadores químicos....	7
Tabela 2. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de Hg.	48
Tabela 3. Programa de temperatura do forno de grafite para tratamento da plataforma SS com modificador permanente; o ciclo do programa foi repetido 25 vezes após cada uma das 25 injeções da solução do modificador.....	48
Tabela 4. Massa característica (pg) obtida para Hg em amostras certificadas usando a análise direta de sólidos e diferentes modificadores químicos.	52
Tabela 5. Influência do tamanho de partícula sobre o sinal de absorvância integrada (A_{int}) normalizada para Hg na amostra certificada <i>City Waste Incineration Ash</i> ; média e desvio padrão de $n = 3$	53
Tabela 6. Massa característica (pg) obtida para $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Hg em solução aquosa usando diferentes agentes estabilizantes e modificadores permanentes. A temperatura de pirólise usada é dada entre parênteses.....	57
Tabela 7. Resultados obtidos para Hg em amostras ambientais certificadas usando SS GF AAS, Pd como modificador permanente, e calibração com padrões aquosos, estabilizados com $30 \text{ g L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ ($n = 3$); todos os valores em mg kg^{-1}	58
Tabela 8. Parâmetros operacionais do espectrômetro.....	63
Tabela 9. Programa de temperatura do ETV.....	63
Tabela 10. Concentrações obtidas, em $\mu\text{g g}^{-1}$, para Hg e Tl em materiais de referência certificados; média e desvio padrão $n = 3$	71

Tabela 11. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de tálio em carvão usando a análise direta de sólidos e HR-CS AAS.....	76
Tabela 12. Programa de temperatura do forno de grafite para o tratamento da plataforma de amostragem sólida com Ru como modificador permanente.....	77
Tabela 13. Comparação dos resultados obtidos para quatro amostras de carvão (média e SD de $n = 5$) usando a análise direta de sólidos GF AAS convencional; sem modificador, com Pd adicionado em solução e Ru como modificador permanente. O carvão BCR-180 foi usado para a calibração sólida com o valor de referência de $0.39 \mu\text{g g}^{-1}$ obtido por Maia <i>et al.</i> ¹⁵⁸ usando amostragem por suspensão e ID-ETV-ICP-MS.	86
Tabela 14. Resultados para tálio em carvão (média e SD de $n = 3$) usando a HR-CS AAS e análise direta de sólidos, sem modificador, com Pd adicionado em solução, Ru como modificador permanente e calibração com padrões aquosos.....	87
Tabela 15. Equações de regressão linear e coeficientes de correlação R para soluções aquosas de tálio usando a HR-CS AAS sem modificador, com Pd adicionado em solução e Ru como modificador permanente.....	88
Tabela 16. Limite de detecção (LOD) usando a “resposta de massa zero” (plataforma vazia) e NIST SRM 1635 como branco da amostra; $n = 10$	89

LISTA DE ABREVIACÕES

AAS - espectrometria de absorção atômica

CCD - detector de arranjo de carga acoplada

CV AAS – espectrometria de absorção atômica pela técnica do vapor frio para mercúrio

DCP - plasma de corrente direta

DEMON - monocromador *double echelle*

ETV - vaporização eletrotérmica

ETV-ICP-MS - espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica

GF AAS - espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

HCLs - lâmpadas de catodo oco

HR-CS AAS - espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

ICP-MS - espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado

ICP OES - espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado

ID - diluição isotópica

ID-ETV-ICP-MS - espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica e calibração com diluição isotópica

LOD - limite de detecção

LOQ - limite de quantificação

PGMs - metais do grupo da platina

SS-GF AAS - espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e análise direta de sólidos

STPF - *Stabilized Temperature Platform Furnace* (Forno de temperatura estabilizada por plataforma)

THGA - atomizador de grafite aquecido transversalmente

RESUMO

Foram desenvolvidos métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando as espectrometrias de absorção atômica e de massa. Foram investigados modificadores permanentes como irídio, paládio, ródio e rutênio para a determinação de mercúrio em materiais certificados: cinza, esgoto, sedimento marinho e sedimento de rio, com um tamanho de partícula $\leq 50 \mu\text{m}$, usando a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem sólida. Os modificadores foram termicamente depositados sobre a plataforma. Uma massa total de $250 \mu\text{g}$ de cada modificador foi aplicada usando 25 injeções de $20 \mu\text{L}$ da solução do modificador (500 mg L^{-1}), executando um programa de temperatura para o condicionamento do modificador após cada injeção. O desempenho do paládio foi o mais consistente, tendo a massa característica como o maior critério, resultando em uma excelente correlação entre os valores medidos de absorvância integrada e o conteúdo de mercúrio certificado. Uma quantidade de mercúrio foi perdida da solução aquosa durante a etapa de secagem, mesmo usando todos os modificadores investigados e o nitrato de paládio e magnésio como modificador adicionado em solução. A perda do mercúrio em solução aquosa pode ser contornada após a adição de permanganato de potássio, que finalmente tornou possível o uso de calibração com padrões aquosos para a análise direta de sólidos. Uma massa característica de 55-60 pg de mercúrio foi obtida para as amostras sólidas, usando paládio como modificador permanente, e também em soluções aquosas após a adição de permanganato. Os resultados obtidos para mercúrio em cinza, esgoto e sedimentos, usando a análise direta de sólidos e calibração com padrões aquosos, foram satisfatórios para um procedimento de rotina, apresentando um limite de detecção de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Foi proposto também um método para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com amostragem por suspensão. O permanganato de potássio em solução, usando tubo tratado com rutênio e tubo não tratado, bem como o potássio e o manganês em solução, foram estudados como modificadores e carreadores. A melhor sensibilidade e estabilização térmica foram obtidas com permanganato de potássio em um tubo não tratado, especialmente para tálio. Essas condições foram adotadas, juntamente com as temperaturas de pirólise de 300°C para mercúrio e 500°C para tálio, e uma temperatura de vaporização de 1000°C para ambos analitos. A exatidão do método foi confirmada pela análise de oito materiais certificados,

usando calibração externa com padrões aquosos preparados da mesma maneira que as suspensões. Os limites de detecção nas amostras foram $0,18 \mu\text{g g}^{-1}$ para Hg e $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ para tálio. A precisão encontrada para as diferentes amostras, como desvio padrão relativo, foi de 0,8-11 % para mercúrio e 1-9% para tálio ($n = 3$). O último desenvolvimento de método foi a determinação de tálio usando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. A determinação de tálio pela espectrometria de absorção atômica convencional é afligida por várias interferências difíceis de controlar. A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, técnica não disponível comercialmente, foi usada para investigar e eliminar interferências espectrais e para desenvolver um método capaz de determinar tálio em carvão usando amostragem direta de sólidos. Quando temperaturas de pirólise $\leq 600^\circ\text{C}$ foram usadas, o sinal do tálio foi precedido por uma absorção atômica não específica devido à matriz do carvão, e uma absorção molecular característica com uma pronunciada estrutura fina apareceu depois da absorção atômica do tálio. Sob condições otimizadas, a absorvância não específica no início da etapa de atomização pode ser eliminada, e a absorção atômica pode ser separada no comprimento de onda e no tempo das estruturas moleculares, tornando possível uma determinação de tálio livre de interferências. Os resultados obtidos sem modificador, com paládio adicionado em solução e rutênio como modificador permanente, para 11 amostras de carvão e uma de cinza de carvão foram concordantes, com um nível de confiança de 95%, usando calibração com padrões aquosos. Foram obtidas massas características de $m_0 = 12 \text{ pg}$ com pixel central e $5,5 \text{ pg}$ com pixel central ± 1 . A precisão, como desvio padrão relativo, foi melhor que 5% e o limite de detecção foi de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ de tálio.

ABSTRACT

Methods for the determination of mercury and thallium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic absorption spectrometry were developed. The effects of the use of iridium, palladium, rhodium and ruthenium as permanent modifiers thermally deposited on the graphite platform for mercury determination were evaluated for several certified materials (ashes, sewage, marine and river sediments) with particle sizes $\leq 50 \mu\text{m}$, using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. A total mass of $250 \mu\text{g}$ of each modifier was deposited on the platforms by means of 25 consecutive injections of $20 \mu\text{L}$ of the modifier solution (500 mg L^{-1}); a temperature program for conditioning of the modifier was applied after each injection. The most consistent performance was presented by palladium, considering the characteristic mass as the biggest criterion; its use resulted in an excellent correlation between the measured values of integrated absorbance and the certified mercury content. A considerable amount of mercury was lost by evaporation from the aqueous solutions during the drying step, even with the use of the investigated modifiers and of palladium and magnesium nitrates as modifiers added in solution. Mercury losses in aqueous solutions could be eliminated by the addition of potassium permanganate, which allowed calibration against aqueous standards for the direct solid analysis. A characteristic mass of 55-60 pg was obtained for mercury in solid samples, using palladium as a permanent modifier, and also in aqueous solutions with the addition of permanganate. The results obtained for mercury in ashes, sewage and sediments using direct solid analysis and calibration against aqueous standards were satisfactory for a routine procedure, with a detection limit of 0.2 mg kg^{-1} . A method for the determination of mercury and thallium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry was also developed, with introduction of the solid samples as slurries. Potassium permanganate in solution, using a graphite tube treated with ruthenium and a tube without modifier as well as potassium and manganese in solution were evaluated as modifiers and carriers. Higher sensitivity and thermal stabilization were achieved with the use of potassium permanganate in a graphite tube without modifiers, especially for thallium. These conditions were adopted, along with pyrolysis temperatures of 300°C for mercury and 500°C for thallium and vaporization temperatures of 1000°C for both analytes, as optimum. The accuracy of the method was confirmed by means of the analysis of eight certified reference materials, using external calibration against aqueous standards prepared in the same way as the slurries. Detection

limits of $0.18 \mu\text{g g}^{-1}$ for Hg and $0.07 \mu\text{g g}^{-1}$ for thallium were obtained for the samples. The precision was evaluated by means of relative standard deviations, which corresponded to 0.8-11 % for mercury and 1-9% for thallium ($n = 3$). Finally, a method was developed to determine thallium by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. Thallium determination in conventional atomic absorption spectrometry is affected by interferences, which are difficult to control. Atomic absorption spectrometry with a high-resolution monochromator and a continuum source, a technique that is not yet commercially available, was used to investigate and to eliminate spectral interferences and to develop a method to determine thallium in coal using direct solid analysis. When pyrolysis temperatures lower than 600°C were used, the atomic signal was preceded by a non-specific absorption due to an incomplete elimination of the coal matrix during the pyrolysis stage, and characteristic molecular absorption with a pronounced fine structure appeared after the atomic signal of thallium. Under optimized conditions, the non-specific absorbance in the beginning of the atomization stage could be eliminated, and atomic absorption could be separated in space (wavelength) and time from the absorption by molecular structures, therefore allowing an interference-free determination. The results obtained without modifier, using palladium in solution and ruthenium as a permanent modifier for 11 coal samples and one coal ash sample were in good agreement, with a confidence level of 95%, using calibration against aqueous standards. Characteristic masses were calculated for center pixel ($m_0 = 12 \text{ pg}$) and for center pixel ± 1 ($m_0 = 5.5 \text{ pg}$). The precision, evaluated by means of relative standard deviations, was better than 5% and a detection limit of $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ for thallium was achieved.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)

Em 1959, Boris L'Vov¹ propôs o uso de um forno de grafite como atomizador para absorção atômica. Em seu primeiro experimento, L'vov usou um forno baseado no modelo de King (que é aquecido lentamente). Mais tarde, ele desenvolveu seu próprio forno, onde a amostra era depositada dentro de um eletrodo de grafite.¹ L'Vov foi sem dúvida o primeiro pesquisador, após a descoberta da espectrometria de absorção atômica (AAS), a usar um forno eletricamente aquecido como atomizador. Ele não apenas desenvolveu este atomizador, mas também estabeleceu seus princípios teóricos.²

Na atomização eletrotérmica, um volume definido da solução da amostra, geralmente 10-50 μL , é dispensado dentro do atomizador e a temperatura vai sendo aumentada para remover o solvente e a maioria dos concomitantes antes da atomização. A alíquota introduzida dentro do tubo de grafite é atomizada em um tempo muito curto (tipicamente 1 s) e um sinal transiente é estabelecido, cuja área (absorvância integrada) é proporcional à massa do analito na solução medida. Tendo em vista que o sinal observado na espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) depende da massa do analito,³ o termo “massa característica” é usado como uma medida da sensibilidade do forno e do analito. A massa característica de um analito é definida como a massa do analito necessária para produzir um sinal, absorvância versus tempo, com área integrada de 0,0044 s.

O aquecimento da amostra dentro do tubo de grafite, é realizado através de um programa de temperatura que apresenta as etapas típicas de secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na etapa da secagem, a amostra deve ser seca de modo a evitar o espalhamento da amostra o que causaria uma precisão analítica pobre. Temperaturas próximas de 100-120°C são comuns para soluções aquosas. A etapa da pirólise visa volatilizar, pelo menos parcialmente, os componentes orgânicos e inorgânicos da matriz da amostra, deixando o analito em uma matriz menos complexa para a análise. Durante esta etapa, a temperatura deve ser suficiente para volatilizar os componentes da matriz, mas abaixo da temperatura na qual poderia ocorrer perda do analito. A etapa de atomização serve para produzir o vapor atômico do analito, permitindo a medida de absorção atômica. Após a atomização, o

forno de grafite pode ser aquecido a temperaturas mais altas para retirar o resíduo da amostra, etapa essa chamada de limpeza.³

Quando se usa a técnica de GF AAS, é necessário buscar as melhores condições de operação, que levam à otimização dos diversos processos químicos e físicos que ocorrem no atomizador. Essas condições, definidas como “condições STPF” (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), foram sintetizadas por Slavin *et al.*:⁴

1. Atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do tubo;
2. Medida de absorvância integrada;
3. Uso de tubos de grafite recobertos piroliticamente;
4. Uso de forno aquecido transversalmente;
5. Aquecimento rápido durante a atomização;
6. Eletrônica rápida com a finalidade de se obter os sinais transientes “reais”;
7. Uso de modificador químico;
8. Correção de fundo eficiente.

O sinal de fundo pode ser causado pela absorção da radiação proveniente de espécies moleculares ou do espalhamento da radiação por partículas.³ A absorção molecular se deve às espécies moleculares formadas durante a etapa de atomização do analito. No caso do espalhamento da radiação por partículas, a causa pode ser tanto a condensação da matriz nas partes frias do tubo de grafite quanto partículas que são provenientes do próprio tubo. Entretanto, também se observa espalhamento de radiação em tubos aquecidos transversalmente, que não têm partes frias. A principal razão para o espalhamento da radiação é a volatilização da matriz na forma de partículas sólidas ou líquidas.

Em todos os sistemas convencionais de correção de fundo se realizam duas medidas: a absorvância total (atômica e fundo) e a absorvância de fundo. Dessa forma, alternando rapidamente a medida de absorvância total e a de fundo, por diferença, é possível se determinar a absorvância correspondente aos átomos do analito.

Em relação à natureza da superfície de grafite, as análises em forno de grafite são suscetíveis a certos tipos de interferências não espectrais, especialmente a formação de carbetos. Vários elementos tendem a formar carbetos não voláteis pela interação com a superfície de grafite. Quando uma superfície de grafite usada é mais densa, observa-se uma redução na formação de carbetos. Um tubo de grafite recoberto piroliticamente oferece uma superfície muito mais densa do que um tubo não recoberto. Tubos não recobertos são

porosos, permitindo que a solução da amostra penetre dentro da estrutura do grafite durante a secagem.³

Durante a etapa de atomização podem surgir interferências no atomizador em condições não isotérmicas. Quando a atomização é realizada a partir da parede do tubo, a atmosfera do gás no interior do tubo é mais fria do que na parede do tubo, resultando na recombinação de átomos e, por consequência, em interferências. Essas interferências interatômicas podem ser minimizadas com a utilização da plataforma de L'vov, especialmente em um tubo aquecido transversalmente, juntamente com modificadores químicos que causam um retardamento da atomização, fazendo com que esta ocorra a uma temperatura mais alta da fase gasosa.⁵

1.1.2 Curvas de pirólise e atomização

As curvas de pirólise e atomização são normalmente utilizadas para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, mas também permitem obter informações sobre os mecanismos de atomização e de interferência. A Figura 1 apresenta duas curvas esquemáticas e complementares de absorvância integrada vezes temperatura. Na curva de pirólise (A), a temperatura de atomização se mantém fixa a uma temperatura ótima e os valores da medida de absorvância integrada são plotados versus a temperatura de pirólise variável. Na curva de atomização (B), os valores da medida da absorvância integrada são plotados versus a temperatura de atomização variável, e a temperatura de pirólise se mantém fixa a uma temperatura ótima.

A primeira curva indica até qual temperatura se pode submeter termicamente um elemento, numa dada amostra, sem perdas durante a pirólise. Na primeira curva também se pode determinar a temperatura na qual o analito se vaporiza quantitativamente. Na segunda curva é possível saber qual a temperatura da primeira evidência da atomização, a chamada temperatura de aparecimento do sinal, e também a temperatura ótima de atomização, que é a menor temperatura na qual é obtida a máxima densidade da nuvem atômica.²

Em GF AAS usa-se um programa de temperatura para separar o analito dos concomitantes *in situ* antes da etapa de atomização. Para separar eficientemente esses concomitantes se faz necessário o uso de temperaturas de pirólise mais altas. No entanto, o analito não deve ser volatilizado durante o estágio de pirólise, existindo limitações na

temperatura máxima empregada.² Para se determinar a temperatura máxima é necessário estabelecer as curvas de pirólise experimentalmente.

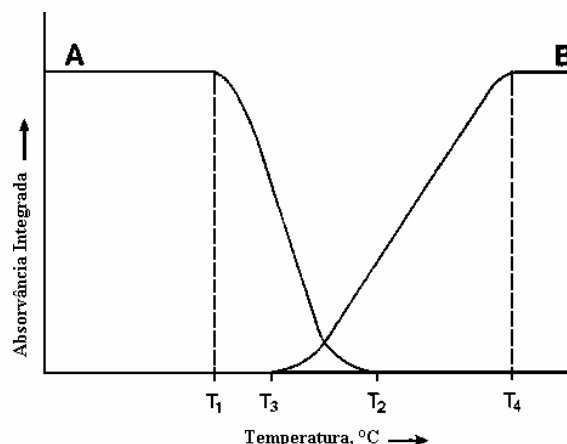


Figura 1. Curvas esquemáticas de pirólise e atomização no forno de grafite. Na curva de pirólise **A**, a medida de absorvância integrada com uma temperatura de atomização ótima T_4 é plotada vezes a temperatura de pirólise como uma variável. T_1 é a temperatura máxima a que o analito pode ser termicamente submetido sem perdas em uma dada matriz. T_2 é a temperatura na qual o analito vaporiza quantitativamente. A curva de atomização **B** mostra a absorvância integrada na dependência da temperatura de atomização. T_3 é a temperatura de aparecimento do sinal, na qual o primeiro sinal de atomização pode ser observado e T_4 é a temperatura ótima de atomização (Adaptada da referência 2).

Através da obtenção das curvas de pirólise, Welz *et al.*⁵ estudaram 21 elementos e observaram que as suas temperaturas máximas de pirólise determinadas, sem o uso do modificador químico, medidas em soluções de calibração livres de matriz, tendem a apresentar valores maiores do que os obtidos na presença de concomitantes. Por outro lado, sob condições STPF, usando o modificador químico Pd-Mg, as temperaturas máximas de pirólise foram maiores e não variaram substancialmente na presença de altas concentrações de concomitantes. Também foi observado que as diferenças relativamente pequenas na temperatura de atomização desses elementos é uma indicação de que os mecanismos de estabilização são similares.

1.1.3 Modificadores químicos

Os modificadores químicos são definidos de acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada): “Com a finalidade de

influenciar os processos que ocorrem no atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, com a finalidade de remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização”.⁶

No período de 1973-1979 o termo empregado era de “modificador de matriz”⁷, exemplificado na aplicação de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para a determinação de As e Se, bem como alguns modificadores baseados em $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, H_3PO_4 e fosfatos, Mo(VI) e NH_4NO_3 . Entre 1980 e 1984, Chakrabarti *et al.*⁸ propuseram o termo “modificador de matriz/analito”. O termo modificador de matriz foi incorporado no conceito STPF e foram introduzidos modificadores químicos eficientes, como Pd e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Em 1985-1989, o termo “modificador químico” foi estabelecido na literatura e novos modificadores mais eficientes e com aplicações mais universais foram introduzidos: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, paládio reduzido^{9,10} e várias misturas de modificadores.

As curvas de pirólise também dependem da forma (espécie) com que o elemento está presente na amostra, uma vez que estas diferem em suas propriedades físicas e especialmente nas suas volatilidades. As espécies presentes em uma amostra, ou aquelas formadas durante a pirólise, dependem fortemente dos concomitantes que freqüentemente não são conhecidos.² Assim, se a curva de pirólise é estabelecida usando apenas solução aquosa, não se tem nenhuma garantia de que as espécies presentes na amostra terão o mesmo comportamento. Para eliminar esta incerteza e obter o controle sobre a forma na qual as espécies estão presentes, os aditivos químicos são usados, aproximando as propriedades físicas e químicas da amostra e da solução aquosa. Em suma, o objetivo da modificação química é contribuir para uma eficiente separação do analito da matriz durante a etapa de pirólise e ao mesmo tempo em que busca levar as diferentes formas do analito na amostra a uma só, de propriedades semelhantes àquela do analito na solução de calibração.³

Schlemmer e Welz¹⁰ fizeram uma lista de critérios para a seleção de um modificador ideal:

1. Permitir temperaturas de pirólise mais altas. Em muitos casos, grande quantidade de sais como cloreto de sódio ou uma matriz orgânica podem ser removidos. Uma temperatura de pirólise de $\geq 1000^\circ\text{C}$ é geralmente necessária para reduzir significativamente a massa de concomitantes.

2. O modificador deve estabilizar uma grande variedade de elementos, de modo a facilitar o estabelecimento de métodos que permitam a determinação simultânea de vários elementos na amostra.
3. O reagente deve estar disponível em alta pureza para prevenir altos valores de brancos.
4. O modificador, o qual é adicionado em excesso, não pode conter nenhum elemento que possa vir a ser determinado em nível de traço.
5. O modificador não pode diminuir o tempo de vida do tubo de grafite e da plataforma.
6. O modificador pode apenas dar uma contribuição mínima para o sinal de fundo.

A mistura nitrato de paládio com nitrato de magnésio (Pd-Mg) como modificador, foi proposta por Schlemmer e Welz¹⁰. Welz *et al.*⁵ investigaram 21 elementos que podem ser estabilizados com este modificador. A grande vantagem do uso do Pd-Mg é de ser considerado como um modificador “universal”, pois um único modificador pode ser usado para a maioria dos elementos e é amplamente aplicável para uma grande variedade de matrizes. Uma das limitações do Pd-Mg é a sua alta força de estabilização que implica em altas temperaturas de atomização, as quais resultam em altos valores de massa característica para alguns elementos, devido ao aumento da perda do analito por difusão.

1.1.3.1 Modificadores químicos permanentes

Como uma forma alternativa de uso de modificadores químicos, deve-se citar os modificadores permanentes, que se encontram presentes no tubo de grafite como um revestimento artificial. Esse revestimento pode ser formado pela pulverização catódica, pela introdução da solução modificadora dentro do tubo ou plataforma de L'vov, pela impregnação do tubo ou plataforma com a solução modificadora seguida de um tratamento térmico do tubo, ou ainda pela eletrodeposição.¹¹

As vantagens¹² atribuídas ao uso de modificadores permanentes são: simplicidade, menor custo, menor tempo para a determinação por GF AAS e menores riscos de contaminação, além de uma melhora significativa na retenção de hidretos.

Os atomizadores de grafite modificados com carbetos de alto ponto de fusão têm sido conhecidos em GF AAS por quase três décadas,¹³ mas o termo modificador permanente foi introduzido mais recentemente por Shuttler *et al.*¹⁴ Eles aplicaram uma única injeção manual de 50 µg Pd + 50 µg Ir sobre a plataforma de L'vov integrada de um

atomizador de grafite aquecido transversalmente (THGA), tendo sido possíveis até 300 ciclos completos na determinação de As, Bi e Se através da técnica de captura de hidretos (HG GF AAS), sem renovar o revestimento.

Atualmente, compostos de metais do grupo da platina (PGMs) parecem ser os modificadores químicos permanentes mais eficazes.^{14,15} Combinações de compostos PGMs com outros modificadores tais como $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,^{5,10} compostos orgânicos⁹ e carbetos refratários¹⁷ são também muito sugeridas. Algumas propriedades físicas dos metais do grupo da platina (Pd, Rh, Ru, Pt e Ir), que pertencem ao grupo VIII da tabela periódica, são apresentadas na Tabela 1.

A principal característica dos PGMs é serem inertes em relação às soluções oxidantes, ácidas e alcalinas. Quando os PGMs são transformados em óxidos, haletos e outros sais, esses compostos são geralmente estáveis sob condições normais¹⁸. O ósmio forma óxido volátil e extremamente estável (OsO_4 subl. 130 °C), que volatiliza no atomizador de grafite em temperaturas mais baixas.¹⁹ Por causa da alta toxicidade desse óxido, o ósmio nunca foi usado como um modificador em GF AAS. O rutênio é o análogo mais próximo do ósmio na tabela periódica, mas seu tetraóxido não é estável durante o aquecimento e é formado o dióxido de rutênio, que não é volátil.¹⁹

Dados experimentais provam que as formas ativas dos modificadores PGMs são seus estados elementares e/ou seu óxidos intercalados no grafite. Obviamente, suas temperaturas de formação são um pouco críticas com respeito à estabilização de espécies voláteis do analito. Essas temperaturas são determinadas pela natureza dos compostos PGMs formados nos atomizadores de grafite, depois do estágio de secagem.¹³

Tabela 1. Propriedades físicas dos PGMs usados como modificadores químicos

<i>PGM</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>	<i>Ponto de Ebulição (°C)</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>
Pd	1555	2964	Cúbica
Pt	1796	3827	Cúbica
Rh	1963	3697	Cúbica
Ru	2334	4150	Hexagonal
Ir	2447	4428	Cúbica

O número de modificadores permanentes em potencial está confinado a aproximadamente 15-16 elementos: os metais nobres de alto ponto de fusão (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) e os elementos que formam carbetos (Mo, Nb, Re, Ta, Ti, V, W, Zr, Hf, B, Si). Os outros carbetos de Ce, La, Sc e Y e os lantanóides são impraticáveis, devido à hidrólise em

soluções neutras ou em ácidos diluídos, com injeções posteriores das soluções da amostra, resultando em corrosão da superfície do tubo, desfolhando a cobertura pirolítica do grafite, com variação da sensibilidade, precisão ruim e outros efeitos adversos.²⁰

As aplicações diretas de modificadores permanentes em amostras reais são um pouco escassas. Tsalev *et al.*²⁰ relataram as aplicações destes modificadores na determinação de As, Cd, Hg, Pb, Se, Tl, Te, Bi, Sb, Sn em amostras de águas (água de rio e água de chuva), sedimentos, sangue e extratos orgânicos. Para uma melhor estabilização térmica de analitos voláteis, a preferência é dada aos metais nobres menos voláteis (Ir, Rh e Ru), sozinhos ou sobre superfícies tratadas com metais que formam carbetos (W, Zr), levando a pares tais como W-Ir, W-Ru e Zr-Ir.

1.1.3.2 Mecanismos de modificadores químicos

Ortner *et al.* em um trabalho²¹ recente, apresentaram uma discussão básica para a sequência de processos que conduzem à estabilização térmica dos analitos pela aplicação de modificadores, baseados em seus trabalhos experimentais.

1. Nas etapas de aplicação da amostra e secagem:

- a) A penetração do analito (e modificador no caso de modificadores não permanentes) ocorre nos primeiros 10 µm da camada pirolítica da plataforma ou da parede do tubo, já durante a secagem.
- b) Há formação de partículas contendo modificador e analito na superfície, principalmente nos vales entre as ondulações da cobertura do grafite pirolítico.
- c) Ocorre a decomposição parcial de nitratos para os óxidos respectivos. No entanto, o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ permanece inalterado.
- d) Modificadores PGMs são parcialmente intercalados como óxidos e formam óxidos mistos com analitos. Os modificadores permanentes de metais refratários que formam carbetos, já no estágio de pré-tratamento, são oxidados na superfície e também formam óxidos mistos.
- e) A retenção de muitos analitos na forma de hidretos é muito eficiente na presença de modificadores permanentes PGMs. Novamente, isto não é um efeito do modificador presente nas partículas da superfície, mas de átomos de

modificador ativados na região próxima da superfície. A ativação é afetada pela intercalação do modificador.

2. Pirólise

- a) Os modificadores PGMs e outros óxidos são reduzidos para o estado elementar. Se o modificador é aplicado junto com a amostra, uma grande percentagem de metais é intercalada no grafite pirolítico, quando comparada com o estágio de secagem, e a penetração atinge até 50 μm durante a pirólise.
- b) O analito geralmente permanece abaixo da superfície do grafite.
- c) Partículas metálicas com diâmetros da ordem de μm ou menores, na superfície do grafite, não podem reter o analito, e partículas de metais fundidos também não retêm o analito, devido ao aumento da difusão.
- d) Compostos intermetálicos não podem ser formados devido ao grande excesso de modificador em relação à quantidade de analito. Apenas a formação de soluções sólidas é possível.

3. Atomização

- a) Ocorre a dissociação das ligações covalentes analito-metal, a difusão do analito (e modificador seguido de uma evaporação parcial, se ele exibe um baixo ponto de fusão, como o Pd), e a transferência para a fase gasosa.
- b) Efeitos similares são conhecidos para Ti, Zr, Cr, Mo, V, que formam carbeto misturados com modificadores de metais refratários de grande estabilidade térmica.
- c) A ação combinada das camadas superiores do grafite pirolítico junto com o modificador parece ser eficiente para a maioria dos modificadores sobre os analitos. Esta é a razão das coberturas densas com modificadores não serem vantajosas. Se elas são formadas, elas não são estáveis em relação ao tempo de vida analítico do tubo.

1.1.4 A Técnica do Vapor Frio para Mercúrio (CV AAS)

Os átomos para todos os elementos metálicos, com exceção do mercúrio, não podem existir no estado livre, fundamental, à temperatura ambiente. Aquecimento deve ser aplicado para quebrar as ligações dos átomos combinados, mas átomos livres de mercúrio podem existir à temperatura ambiente e, portanto, o mercúrio pode ser medido por absorção atômica, sem aquecimento da célula de atomização.³

Na técnica de vapor frio,³ o mercúrio é quimicamente reduzido para o estado atômico livre através da reação da amostra com um forte agente redutor, como cloreto estânico ou borohidreto de sódio, em um sistema de reação fechado. O mercúrio livre volátil é então retirado do frasco de reação pelo ar ou argônio. Os átomos de mercúrio são carregados no fluxo de gás através do tubo conectado a uma cela de absorção, a qual está localizada no caminho óptico do espectrômetro de absorção atômica. Às vezes a cela é levemente aquecida, para evitar a condensação da água.³

A sensibilidade da técnica de vapor frio é maior do que na chama convencional em absorção atômica.³ Todo o mercúrio na solução da amostra presente no frasco de reação é quimicamente atomizado e transportado para a cela e então medido. A sensibilidade pode ser aumentada usando volumes maiores da amostra. O limite de detecção para mercúrio utilizando esta técnica pode alcançar até 0,01 µg/L .

Quando existe a necessidade de se medir em concentrações mais baixas de mercúrio, alguns sistemas oferecem uma opção de amalgamação. O vapor de mercúrio liberado de uma ou mais alíquotas da amostra na etapa da redução é capturado com o uso de ouro, formando um amálgama. Depois, o amálgama é aquecido e o vapor é direcionado para dentro da cela onde é medido.³

As causas de erros sistemáticos² que podem ser observados para a determinação do mercúrio dependem da mobilidade deste elemento e seus compostos. Esses erros incluem os valores de brancos, contaminação devida a reagentes e perdas devidas à vaporização, adsorção ou transformações químicas. Um problema adicional é que o mercúrio reage diferentemente à redução para a forma elementar a partir de diferentes formas, em particular de formas orgânicas. A determinação deve então ser precedida por uma digestão da amostra, estando sujeita a perdas do analito e contaminação da amostra, ou de uma escolha criteriosa do sistema de redução.²

1.1.5 Análise direta de sólidos em GF AAS (SS-GF AAS)

A análise direta de amostras sólidas, sem pré-tratamento químico, é uma meta intensamente perseguida com o objetivo de simplificar o procedimento analítico. A aplicação da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite para a análise direta de sólidos é tão antiga quanto a própria técnica.^{2,22}

O potencial da técnica do forno de grafite, para a análise direta de amostras sólidas, foi imediatamente reconhecido logo quando esta técnica de atomização foi inventada. L'vov, em seu artigo pioneiro sobre o uso do forno de grafite, sugeriu que tal atomizador poderia ser útil para análises diretas de sólidos com AAS. Na década seguinte, L'vov, Nikolaev, Katskov e outros pesquisadores realizaram um grande número de experimentos em relação ao desenvolvimento do sistema de forno de grafite, e provaram a sua capacidade para a análise direta de sólidos.²³ Sem dúvida, os resultados obtidos pela análise direta de amostras sólidas são muito mais rápidos do que aqueles obtidos com a prévia preparação química da amostra. O tempo de análise é determinado apenas pelo programa de temperatura do atomizador.

Várias revisões têm abordado a técnica da análise direta de sólidos sob um ponto de vista geral,^{24,25} ou fazendo referência a amostras específicas,^{26,27} ou comparando diferentes técnicas de espectrometria atômica.^{28,29} As vantagens ²² de se usar a análise direta de sólidos, em relação à digestão ácida ou fusão, são óbvias, e podem ser resumidas assim:

1. O risco de contaminação é consideravelmente reduzido, bem como o risco de perda do analito;
2. Como as amostras não são diluídas, a sensibilidade do procedimento analítico total aumenta;
3. Os resultados são obtidos rapidamente;
4. Geralmente apenas uma pequena quantidade de amostra é necessária;
5. O uso de reagentes corrosivos e perigosos é evitado, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

Apesar das grandes vantagens desta técnica, muitos pesquisadores têm relatado os seguintes problemas com a análise direta de sólidos:

1. A dificuldade de manipulação da amostra, especialmente para introduzi-la dentro do forno de grafite (dificuldade esta já foi resolvida, ver em 1.4.1, Avaliação da situação atual);
2. As dificuldades de se conseguir uma calibração correta e,

3. A grande incerteza que pode caracterizar os resultados obtidos, em função da pequena massa de amostra.

Como pode ser visto na Figura 2, essas vantagens e desvantagens do método afetam as propriedades analíticas básicas (melhora da exatidão, por causa do risco de contaminação e perda do analito serem reduzidos, sensibilidade maior, precisão mais pobre) e as propriedades analíticas dos acessórios (uma diminuição importante no tempo necessário para realizar o procedimento analítico, mas condições muito mais difíceis de trabalho).²⁹

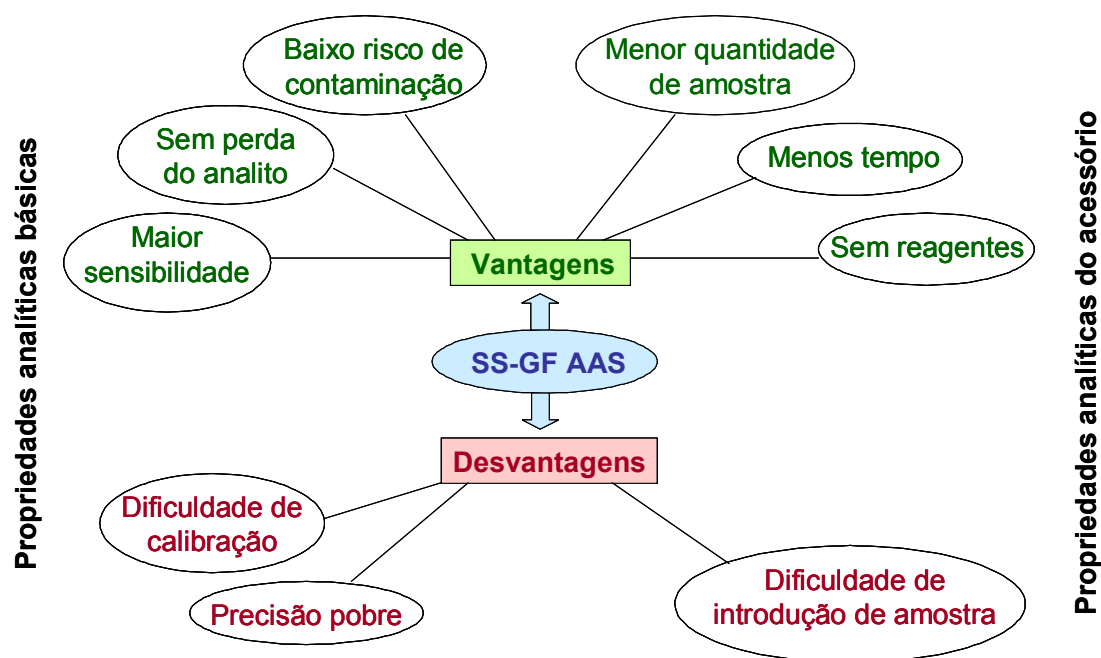


Figura 2. Vantagens e desvantagens da SS-GF AAS considerando as propriedades analíticas.

Para SS-GF AAS, o limite máximo da massa de amostra é de aproximadamente 30 mg para material denso (ex.: amostras geológicas) ou 10 mg para materiais leves (ex.: amostras biológicas). O limite mínimo de massa é aproximadamente 0,02 mg. Essas considerações mostram que para a análise direta de sólidos é necessária uma microbalança. Microbalanças avançadas apresentam um período de estabilização de menos de 20 segundos.²³

Quanto à calibração,²³ a primeira preocupação do analista deve ser encontrar material e método de calibração adequados. Isto se aplica a todas as técnicas de

espectrometria atômica mas, devido à forte influência da matriz, esta tarefa é de especial importância na técnica de introdução direta de amostra sólida.

Em relação ao comportamento físico e químico da matriz e do analito durante o processo analítico, a confiabilidade do resultado final é fortemente determinada pelo material de calibração e pela matriz da amostra desconhecida. O material de calibração ideal deve ter a composição idêntica à matriz da amostra, de preferência ambos tendo o conteúdo similar do analito. Essas condições devem existir se os compostos da amostra são substâncias mais ou menos puras, como é geralmente o caso de produtos industriais e matéria prima (ex.: polímeros, cimento, produtos farmacêuticos). Já a composição de amostras ambientais ou clínicas é variável, sendo difícil de encontrar material de calibração com suficiente semelhança de matriz disponível para todos os tipos de amostras.²³

As vantagens do uso de soluções aquosas como material de calibração são óbvias.²⁴ Os materiais para preparar a solução de referência são disponíveis e baratos, o procedimento de calibração é rápido e fácil de ser realizado. Embora a matriz de materiais sólidos apresente uma forte influência sobre o processo de atomização, resultados satisfatórios são obtidos freqüentemente, sob as condições STPF, usando curvas de calibração estabelecidas com soluções aquosas.

Devido à área do pico ser a melhor medida da quantidade total de analito liberado, o seu uso pode ajudar a resolver problemas causados pelas diferenças nos mecanismos de atomização. De fato, muitos dados publicados mostram que a calibração avaliada pela área do pico usando solução de referência leva a resultados verdadeiros até mesmo com fortes efeitos de matriz estando presentes.²³

Uma outra maneira de se fazer uma calibração é usando um material certificado de referência sólido, para compensar o efeito da matriz. Condições analíticas ideais são alcançadas quando um material de referência certificado (CRM) possui a mesma composição da amostra.²³

1.1.5.1 Avaliação da situação atual

Enquanto as vantagens de se usar a amostragem sólida permanecem válidas, as desvantagens mencionadas necessitam ser revisadas, considerando o progresso realizado recentemente.

Com respeito à introdução de amostra sólida dentro do forno de grafite, diferentes sistemas agora estão disponíveis comercialmente. Há mais ou menos 10 anos atrás, a *Analytik Jena* (Jena, Alemanha) desenvolveu um acessório especificamente desenhado para esta proposta baseado no modelo de Kurfürst (Figura 3). Este instrumento está equipado com um sistema que introduz a plataforma de grafite contendo a amostra sólida para dentro do forno. O sistema pode ser manual ou automático. Isto resolve satisfatoriamente a questão da introdução de amostra.

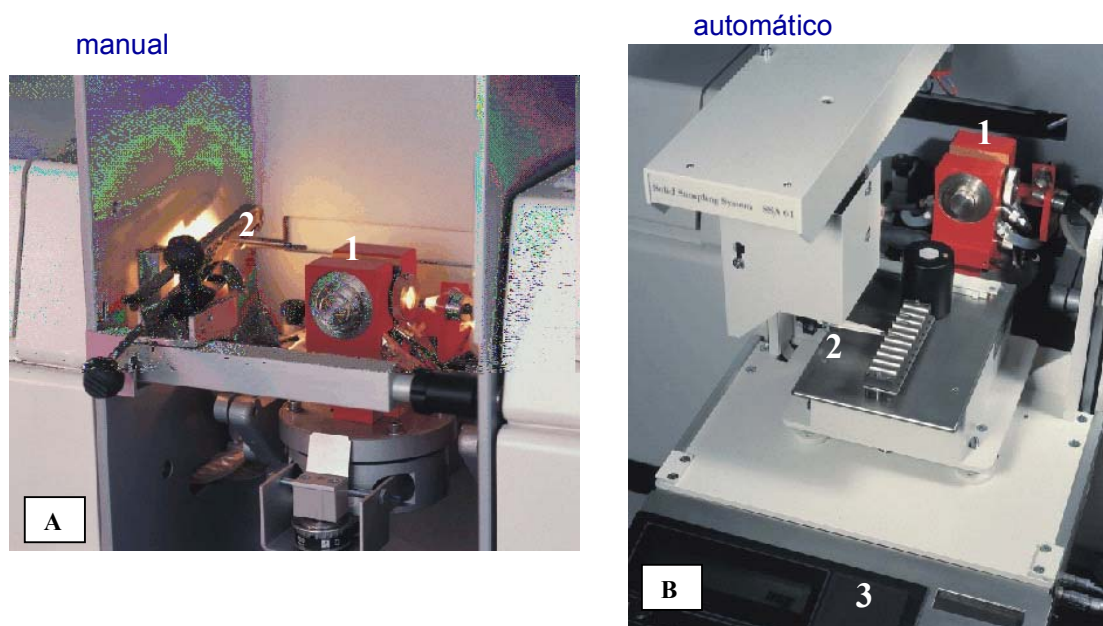


Figura 3. Espectrômetro de absorção atômica equipado com acessório para a introdução direta de amostra sólida. (1) Forno de grafite; (2) Acessório de introdução de amostra sólida: (A) manual e (B) automático, (3) Micro-balança acoplada

Quanto à calibração, a tendência original de uso de padrões sólidos tem sido revertida recentemente. Diferentes estudos mostraram que, pela integração do sinal e um controle adequado do processo de atomização do analito, é possível obter resultados corretos usando a calibração com padrões aquosos para métodos baseados em SS-GF AAS.³⁰⁻³⁴

Com a melhora da introdução da amostra alcançada, o que preocupa é a incerteza dos resultados. Para todos os métodos mencionados, os valores de desvio padrão relativo (RSD) entre 10% e 20% (para $n \approx 20$) podem ser considerados usuais. Embora esta alta incerteza aumente, as suspeitas quanto à qualidade das medidas realizadas, estudos

recentes para SS-GF AAS mostraram que a imprecisão dos resultados é explicitamente causada pela ausência de homogeneidade dentro das amostras com massas pequenas (geralmente 0,5-2 mg) introduzidas dentro do forno.³⁵ Para diminuir essa falta de homogeneidade, uma moagem adicional se torna necessária, mas o que aumenta riscos de contaminação ou perdas, e o tempo de análise.

O problema parece ser difícil de resolver devido aos instrumentos comercialmente disponíveis não permitirem um aumento substancial da quantidade de amostra vaporizada.

1.1.5.2 Quando o método é realmente útil?

Se o objetivo do procedimento analítico é obter resultados muito precisos, métodos de análise direta de sólidos não são muito apropriados, pois não existe solução para o problema de incerteza gerado pela pequena massa de amostra. No entanto, até mesmo nessa situação, o uso de SS-GF AAS pode apresentar vantagens em alguns casos específicos.³⁶

- (1) Análise de ultratraços, considerando a vantagem da alta sensibilidade da técnica, a ausência de diluição da amostra e o risco reduzido da contaminação e perda do analito;
- (2) Estudos a respeito da distribuição espacial do analito dentro da amostra. Desta maneira, o método tem sido amplamente usado para estudar a homogeneidade de materiais de referência certificados;
- (3) Diferentes situações nas quais apenas uma pequena quantidade da amostra está disponível.
- (4) Amostras que são difíceis de serem solubilizadas (ex.: carvão).

No entanto, quando o principal objetivo do procedimento analítico é enfatizar as propriedades analíticas secundárias, como a velocidade do procedimento, a SS-GF AAS pode ser de grande interesse. Esta é a aplicação mais geral desses métodos, onde a rápida aquisição de dados é mais importante que a precisão.

Quando a prioridade é a exatidão, sendo que os valores de RSD são muito altos, aumentar o número de medidas e realizar uma moagem adicional diminuem a incerteza. Mas se o principal objetivo é obter resultados rápidos, é essencial estabelecer um número mínimo de medidas, garantindo um resultado final de qualidade. Para um método de

investigação, 10 medidas são normalmente suficientes e, em muitas ocasiões, não mais do que 5 medidas são necessárias.³⁷

1.1.5.3 O processo de atomização

Trabalhar com amostras sólidas envolve a presença de toda a matriz no atomizador e, portanto, resultam problemas adicionais que são peculiares a este procedimento. A vaporização simultânea de alguns compostos da matriz junto com o analito pode causar um aumento do fundo (absorção molecular mais espalhamento da radiação por partículas sólidas), bem como um aumento no risco de interferência na fase gasosa. Além do mais, como o analito pode estar presente em uma forma diferente (ou em formas diferentes) e, em alguns casos, estar incluso na matriz da amostra, é possível que o processo de atomização seja diferente do que ocorre quando o analito é introduzido em solução (por exemplo; a própria matriz pode atuar como um modificador químico).³⁶

A análise direta de sólidos requer um estudo específico para cada analito em cada amostra procurando-se alcançar uma atomização seletiva. As possíveis situações podem ser descritas da seguinte forma: (1) matriz mais volátil que o analito; (2) analito e matriz com volatilidades similares; (3) analito mais volátil que a matriz.

Se a matriz é mais volátil que o analito, a etapa de pirólise torna-se a mais importante, desde que a maior parte da matriz possa ser eliminada durante esta etapa. Se o analito é mais volátil que a matriz, a etapa de pirólise é a menos importante e pode até mesmo ser negligenciada. No entanto, a otimização da etapa de atomização torna-se essencial, porque a temperatura deve ser a mais baixa possível, permitindo uma atomização eficiente do analito e a mínima vaporização da matriz. Esta é a situação para algumas amostras inorgânicas, quando o analito é volátil (ex.: Cádmio, mercúrio) e quando a matriz é refratária.³⁶

A situação mais complicada é quando a temperatura de atomização do analito é similar à da vaporização da matriz, como ocorre na determinação de analitos voláteis em matrizes orgânicas e na maioria das determinações com matrizes inorgânicas. Algumas soluções propostas para SS-GF AAS são: o uso de corretor de fundo mais eficiente, embora alguns problemas de sobre-correção sejam relatados, ou o uso de fluxo de argônio durante a etapa de atomização. A solução mais geral, no entanto, parece ser o uso de modificadores químicos.³⁶

1.1.5.4 Sensibilidade

Devido à alta sensibilidade da GF AAS e à ausência da diluição da amostra, a sensibilidade do método é extremamente alta, tornando muito adequada para a determinação de metais ao nível do ng g^{-1} . No entanto, é necessário observar que quando a quantidade do analito em uma amostra é em torno de $\mu\text{g g}^{-1}$ ou maior, mg g^{-1} , a extraordinária sensibilidade do método passa a ser uma desvantagem, por causa da dificuldade de diluição da amostra e da estreita faixa de calibração linear da GF AAS.

O problema causado pela alta sensibilidade do método pode ser resolvido usando linhas menos sensíveis. Geralmente, o uso de linhas menos sensíveis tem de ser complementado com fluxo de argônio durante a etapa de atomização, resultando em um tempo de residência menor dos átomos no atomizador. Uma alternativa, segundo Kurfürst, é o uso do pó de grafite para a diluição da amostra.²³

1.1.6 Processos

1.1.6.1 Limites de Detecção e Quantificação (LOD e LOQ)

Uma característica importante de um método ou técnica analítica é o limite de detecção (LOD); uma designação alternativa recomendada pela IUPAC é valor mínimo detectável (L_D). O limite de detecção é uma medida na qual a concentração ou massa do analito quando excedida, é reconhecida com uma dada certeza estatística, indicando que a quantidade do analito presente na amostra é maior que a do branco da mesma. O limite de detecção LOD é normalmente determinado através de 10 medidas do branco da amostra pela equação:²

$$\text{LOD} = 3s/\alpha$$

Onde o s é o desvio padrão das 10 medidas e o α é a inclinação da curva de calibração.

Para o caso da SS-GF AAS, o limite de detecção é baseado na resposta de “massa zero” de dez queimas repetitivas de uma plataforma SS vazia, utilizando a mesma equação do limite de detecção descrita acima.

Em relação ao limite de quantificação (LOQ) compreende-se que é a menor massa ou concentração do analito que pode ser determinada em uma única análise com um risco de erro $< 5\%$. Uma rápida estimativa do limite de quantificação² LOQ pode ser dada como:

$$\text{LOQ} = 9s/\alpha$$

Onde s e α são os mesmos do LOD.

1.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)

A ICP-MS combina o plasma indutivamente acoplado a uma fonte de radiofrequência de alta energia com um espectrômetro de massa para proporcionar, em um mesmo instrumento, um analisador elementar e isotópico.³⁸ O trabalho pioneiro em ICP-MS foi conduzido em laboratórios de três países: o Laboratório Ames da Universidade do Estado de Iowa (USA), nos laboratórios da Sciex no Canadá e em laboratórios da Inglaterra (Universidade de Surrey, *British Geological Survey* e Instrumentos VG Ltd).³⁹

O rápido desenvolvimento da ICP-MS é o resultado de três capacidades únicas de medida para análise elementar. Primeiramente, a técnica oferece baixos limites de detecção para a análise direta de soluções de amostras, os quais estão no intervalo de 1 a 100 pg mL⁻¹ para a maioria dos elementos. Em geral, estes limites de detecção são de 100 a 1000 vezes superiores àqueles que podem ser obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A segunda capacidade da técnica é a obtenção de espectros de massa muito simples dos elementos. O padrão espectral da abundância natural dos isótopos fornece uma evidência rápida e essencialmente imutável para a identificação qualitativa de um elemento. Isto tem facilitado o desenvolvimento da ICP-MS como uma técnica poderosa para uma análise elementar quantitativa, semiquantitativa e qualitativa automática. Além disso, a capacidade inerente à técnica é de se obter razões isotópicas dos elementos, permite a utilização rotineira de dados de razão isotópica para solucionar e estudar problemas analíticos.³⁹

Assim, a possibilidade de aplicar protocolos de diluição isotópica, determinações isotópicas rápidas, e a potencialidade de interfaceamento para sistemas de pré-concentração e especiação de elementos, e uma variedade de acessórios para a introdução de amostra faz da ICP-MS uma ferramenta analítica poderosa para inúmeras aplicações.³⁸

A Figura 4 é um diagrama esquemático dos principais componentes de um espectrômetro de massa quadrupolar com fonte de plasma indutivamente acoplado. A configuração básica do instrumento consiste de três componentes: (1) um ICP de argônio

convencional, operando a uma temperatura de 6000 a 9000 K, (2) a interface e (3) um espectrômetro de massa de quadrupolo convencional.

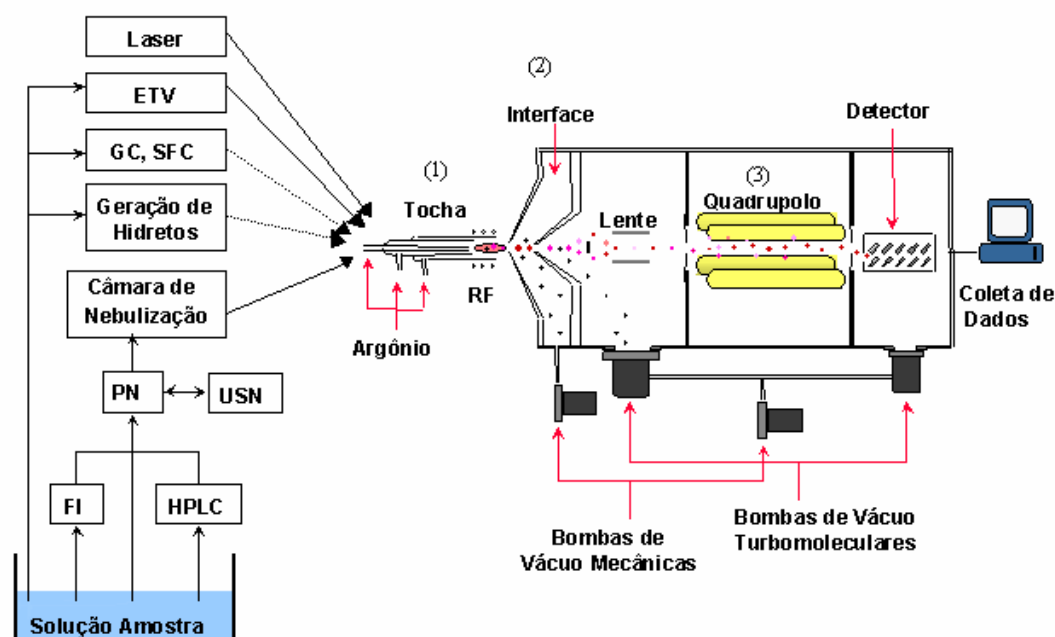


Figura 4. Esquema de um instrumento de ICP-MS, bem como os sistemas mais utilizados para a introdução de amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e as linhas cheias na forma de aerossol.

Nas temperaturas de operação do ICP, os efeitos de interferências causadas por dissociação incompleta das espécies são insignificantes e, essencialmente, todos os átomos são ionizados em grande extensão.³⁸

Na análise convencional de soluções, a amostra é introduzida na região central do plasma à pressão atmosférica, onde é sequencialmente dissociada em átomos, e elementos com o primeiro potencial de ionização menores do que 10-12 eV são eficientemente ionizados. A tocha está horizontalmente posicionada a aproximadamente 1 cm do orifício de amostragem da interface.

A maior inovação no projeto dos espectrômetros de massa com fonte de ICP é a interface entre o espectrômetro de massa e o ICP. Na interface, os íons produzidos no plasma à pressão atmosférica são extraídos e transportados para a região de alto vácuo e quadrupolo. A interface consiste de uma série de orifícios que separam o plasma da óptica iônica do espectrômetro de massa. Existem duas regiões na interface:

1. A primeira região é entre o cone de amostragem e o cone *skimmer*. A pressão é reduzida de 1 bar para ~ 1 mbar, estabelecida pelo vácuo produzido por uma bomba mecânica. O orifício mais externo (~ 1 mm) é aberto para o plasma à pressão atmosférica. Este orifício amostrador está imerso na zona analítica do ICP. Íons positivos e elétrons, produzidos no plasma de argônio, são transportados através da abertura estreita que não é tolerante a soluções contendo altas concentrações de sais e ácidos.

2. A segunda região é depois do cone *skimmer*, contendo o parador de fótons e as lentes iônicas, onde a pressão é reduzida para 10^{-4} mbar, por meio de bombas de vácuo mecânicas e turbomoleculares. Nessa região de alto vácuo a lente iônica focaliza os íons para o filtro de massa quadrupolar de acordo com suas razões massa-carga. Após a separação de massas, os íons filtrados atingem o detector multiplicador de elétrons, que gera um sinal para cada íon que se choca contra sua superfície.³⁸

1.2.1 Interferências em ICP-MS

Vários estudos têm sido relatados sobre os fatores que afetam os sinais analíticos, bem como sobre as suas aplicações nas determinações de elementos-traço inorgânicos. Os sinais do analito, em ICP-MS, não são influenciados somente pelos parâmetros operacionais do instrumento, mas também pela presença de concomitantes,⁴⁰ que podem originar interferências. Uma interferência é algum efeito que faz com que o sinal de um analito seja diferente na solução da amostra e na solução de calibração, para uma mesma concentração.⁴¹

As interferências encontradas em ICP-MS podem ser divididas em espectrais e não espectrais. As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que têm a mesma razão massa/carga (m/z) nominal do analito originando, erroneamente, um sinal maior na massa de interesse. Já as interferências não espectrais podem causar tanto supressão como aumento do sinal do analito na presença de componentes da matriz.⁴²

1.2.1.1 Interferências Espectrais

Este tipo de interferência pode ser dividido em quatro grupos:

- a. Sobreposição isobárica;
- b. Íons poliatômicos;
- c. Íons de óxidos refratários;
- d. Íons de carga dupla.

a. Sobreposição isobárica:

A sobreposição isobárica ocorre quando dois elementos possuem isótopos com a mesma massa nominal do analito e o quadrupolo não consegue separar ($^{40}\text{Ar}^+$ e $^{40}\text{Ca}^+$, por exemplo). Alguns instrumentos de ICP-MS possuem recursos para a correção desse tipo de interferência. Como a composição isotópica natural dos elementos é conhecida, essas interferências são previsíveis e quando o elemento em estudo não é monoisotópico ou quando a abundância de determinados isótopos não é baixa, elas podem ser contornadas escolhendo-se outro isótopo do mesmo elemento que esteja livre da interferência.⁴³

Equações matemáticas também podem ser utilizadas e permitem realizar as correções necessárias. Para isso, inicialmente quantifica-se o interferente usando outra forma isotópica e, em seguida, utilizando o conhecimento das abundâncias isotópicas naturais dos elementos envolvidos e das intensidades dos sinais, é gerada uma equação matemática para corrigir as leituras. Porém, a aplicação dessas equações somente é viável quando a contribuição da intensidade do sinal do interferente não for muito grande em relação à do analito. Deve-se ressaltar que, na prática, quando estas correções são aplicadas, um certo erro é sempre introduzido na medida.^{40,12}

Além das metodologias descritas, a minimização das interferências pode seguir uma rotina analítica que inclua a eliminação dos efeitos da matriz via sua separação e pré-concentração do analito.

b. Íons poliatômicos

A interferência por íons poliatômicos é a combinação de 2 ou mais espécies presentes no plasma (ex.: ArO^+ , Ar_2^+ , ArCl^+). Este tipo de íon provoca interferências que,

em geral, produzem problemas práticos mais sérios que as interferências isobáricas citadas anteriormente.^{40,12} Em um ICP, além do próprio Ar, há elementos tais como H, O, N, Cl, P, S, provenientes dos reagentes e solventes usados no preparo da amostra, os quais podem contribuir para a formação de íons poliatômicos. Por exemplo, apreciáveis quantidades de íons poliatômicos são formadas pela combinação de O e H, os quais são derivados da alta população de íons produzidos pela dissociação de vapor da água das soluções, combinados com outros elementos abundantemente presentes no ambiente (Na, K, Mg, etc.). Portanto, sempre que possível, deve-se realizar procedimentos analíticos de correção, como por exemplo, o ajuste ou separação da matriz. No entanto, alguns instrumentos estão equipados com programas que realizam a correção da interferência.^{41,12}

A extensão da formação das espécies poliatômicas que apresentam a massa nominal do analito (isótopo) de interesse é muito dependente da composição da amostra, e é imprescindível que se conheça bastante a amostra antes de se empregar artifícios de correção para essas interferências espectrais.¹² Uma vez que a posição da formação de íons no plasma é dependente, principalmente, da vazão do gás de nebulização e da potência da radiofrequência, o ajuste adequado desses dois parâmetros pode ser usado para minimizar algumas das interferências poliatômicas. Isto pode ser conseguido através do isolamento dos máximos das respostas para os íons elementares e íons poliatômicos. Nesse caso, a maneira mais fácil é manter a potência da radiofrequência fixa e alterar a vazão do gás nebulizador. Em relação às interferências poliatômicas ligadas à formação de íons contendo O e H, recomenda-se reduzir o carregamento do plasma com água, o que diminuirá a quantidade desses interferentes, e isso pode ser realizado com o uso membranas de dessolvatação ou sistemas alternativos de introdução de amostra, como por exemplo os vaporizadores eletrotérmicos, nebulizadores ultrassônicos, sistemas com laser etc.⁴³

c. Íons de óxidos refratários

Em algumas matrizes, devem ser considerados os íons refratários, que podem formar-se como resultado da dissociação incompleta da matriz da amostra ou da recombinação dentro do plasma,⁴⁰ resultando no aparecimento de interferências em 16, 32 ou 48 unidades de massa acima de M^+ , resultantes da formação de MO^+ , MO_2^+ e MO_3^+ , respectivamente. A formação desses íons dependerá da força da ligação do respectivo óxido.¹²

Jarvis, Gray e Houk⁴⁰ apresentam as diversas formas de correção para esse tipo de interferência, sendo muitas delas semelhantes à minimização de íons poliatômicos. Em especial, chamam a atenção para o caso da introdução de oxigênio dentro do plasma através da água como vapor, e pelo aerossol produzido pelo nebulizador. Ainda, lembram que a água causa a redução da temperatura do plasma, porque uma certa energia é utilizada para dissociar as moléculas de água, resultando em uma significativa modificação no equilíbrio do plasma. Finalmente, esses autores informam que, em determinadas matrizes nas quais se pode prever a formação de óxidos refratários e nas quais não é possível se utilizar um isótopo alternativo, a forma mais efetiva de reduzir ou eliminar um problema de interferência é através da separação do analito da matriz, por exemplo, por meio de cromatografia de troca iônica, extração com solvente ou por co-precipitação.¹²

d. Íons de carga dupla

A maioria dos íons produzidos no ICP é monovalente, embora espécies com mais de uma carga também possam ocorrer. A extensão da formação de íons de carga dupla é controlada pela energia de ionização secundária do elemento e da condição de equilíbrio do plasma⁴⁰. Para o caso de plasma de argônio, somente aqueles elementos com uma energia de ionização secundária inferior à energia de ionização primária do argônio sofrerão alguma formação significativa de íons de carga dupla. Os elementos de interesse são metais alcalinos terrosos, alguns metais de transição e terras raras. Baixas vazões de gás nebulizador aumentam a temperatura do plasma e podem permitir a formação de íons de carga dupla. Em condições normais de operação, a formação de íons de carga dupla é geralmente menor que 1%. Na prática, as interferências desse tipo resultam numa pequena perda do sinal e, portanto, da sensibilidade. Contudo, na maior parte dos casos, o problema de interferência pode ser eliminado examinando-se outro isótopo.¹²

1.2.1.2 Interferências Não Espectrais

As interferências não espectrais podem ser divididas em duas categorias: (a) interferências de transporte e supressão ou aumento da intensidade do sinal do analito.

a. Interferências de transporte

Quando se emprega a nebulização pneumática, as interferências de transporte resultantes de sólidos totais ou dissolvidos podem impossibilitar a análise de determinadas amostras. A forma mais óbvia deste efeito é a obstrução da abertura da entrada dos cones de amostragem e do cone *skimmer*, que pode ocorrer quando são medidas soluções contendo altas concentrações de sais de baixa volatilidade e por formação de depósitos de carbono.⁴⁰ A deposição de sais leva a um decréscimo do diâmetro da abertura, de modo que a sensibilidade piora e o sinal gradualmente diminui em função do tempo, afetando substancialmente o processo de amostragem. Assim, é usual limitar as soluções do analito a um conteúdo total de sólidos dissolvidos $< 2000 \text{ mg L}^{-1}$.

A viscosidade da amostra também está relacionada com a interferência de transporte, quando se usa a nebulização pneumática, tendo em vista que uma viscosidade maior gera gotas maiores, diminuindo assim a quantidade de amostra que alcança o plasma, e por consequência diminui o sinal do analito. Outra propriedade importante é a tensão superficial, já que líquidos com menor tensão superficial produzem partículas menores, aumentando a quantidade da amostra que chega ao plasma.

b. Efeitos de supressão do sinal do analito

A matriz da amostra pode ter um grande efeito sobre a temperatura do plasma e, assim, na atomização e nas características de ionização do plasma. Uma explicação para as interferências não espectrais é a supressão da ionização do analito no plasma, pela qual um grande excesso de um elemento da matriz, com baixo potencial da primeira energia de ionização, fornece uma grande quantidade de elétrons e cargas positivas após a ionização. Por este fato, o equilíbrio de ionização pode ser deslocado na direção de formação dos átomos, resultando na supressão de formação de íons do analito.⁴² No entanto, esta explicação não é comprovada pelo cálculo da população no plasma.⁴⁰

A supressão do sinal também pode ser ocasionada pelo efeito espaço-carga que ocorre após a extração do feixe iônico e a remoção dos elétrons. O feixe iônico permanece neutro durante seu fluxo próximo ao parador de fótons. A separação de carga começa apenas após a entrada dentro das lentes iônicas carregadas eletrostaticamente, que rejeita os elétrons e focaliza os íons positivamente carregados.

A repulsão mútua dos íons carregados positivamente limita o número total de íons que podem ser comprimidos dentro de um feixe de um dado tamanho. Este “efeito espaço-carga” pode se tornar um problema no caso de altas concentrações de matriz. Como os íons têm uma energia cinética de acordo com a sua massa, os íons pesados permanecem mais facilmente no centro das lentes iônicas e os íons mais leves são preferencialmente afastados. Por isso, os íons pesados suprimem o sinal do analito mais severamente, sendo os íons mais leves os mais afetados.⁴⁴

1.2.2 Introdução da Amostra

A introdução de amostras em um plasma pode ser feita na forma de aerossol líquido, sólido ou vapor, seguindo diferentes procedimentos. A ICP-MS utiliza geralmente uma câmara com nebulizador pneumático para a introdução de amostra líquida. Este método é simples e de baixo custo, porém é de baixa eficiência. Menos de 2% da amostra introduzida no nebulizador alcança o plasma. Esta limitação não permite que o usuário tire um maior proveito da capacidade de baixos limites de detecção proporcionados pela ICP-MS.⁴⁵

Outro problema encontrado com a nebulização de soluções é a limitação do tipo de amostra que pode ser introduzido no plasma. Amostras sólidas requerem um pré-tratamento da amostra, tal como a digestão ou extração, para deixá-las na forma de solução. Amostras com alto teor de sólidos dissolvidos podem obstruir o nebulizador, a tocha, ou os orifícios dos cones amostrador e *skimmer*, ou uma combinação de todos estes efeitos.⁴⁰

Deste modo, além da nebulização pneumática convencional, a ICP-MS pode ser usada em combinação com outros métodos de introdução de amostra que podem melhorar os limites de detecção e/ou remover ou reduzir interferências. Podem ser citados entre os métodos de introdução de amostra:⁴²

- Nebulização ultra-sônica
- Vaporização eletrotérmica
- Ablação a laser
- Geração de hidreto ou vapor frio (Hg)

A vaporização eletrotérmica que será utilizada neste trabalho será descrita a seguir.

1.2.2.1 A Vaporização Eletrotérmica (ETV)

O primeiro trabalho de acoplamento da vaporização eletrotérmica (ETV) em ICP-MS foi realizado por Gray e Date⁴⁶ no início da década de 80, onde os autores determinaram As, Cd, Pb, Se e Zn em várias amostras, além dos isótopos de S. Logo depois da introdução da ICP-MS eles sugeriram que a ETV poderia eliminar a água do vapor da amostra e, assim, diminuir as interferências por causa da grande população de hidrogênio e oxigênio no plasma que se origina da água, usada como solvente.

A vaporização eletrotérmica é uma das técnicas mais comuns para converter micro-quantidades de amostras líquidas em aerossóis secos para serem introduzidos no ICP. Isto envolve a produção direta de um aerossol seco a partir de um micro-volume de solução depositado normalmente dentro de um tubo de grafite, similares aos utilizados pela técnica bem desenvolvida de GF AAS. Atomizadores eletrotérmicos comerciais fabricados para AAS têm sido modificados e acoplados ao ICP-MS como vaporizadores eletrotérmicos.⁴⁷

Park *et al.*⁴⁸ demonstraram o potencial desta técnica na determinação de As, Cu, Mn, Pb, Rb, V, Zn e Ag em materiais de referência *Orchard Leaves* e *Oyster Tissue*, utilizando um filamento de Re com capacidade para 5 µL de amostra. Eles compararam a ETV com a nebulização pneumática e mostraram que a primeira é mais versátil e adequada para a análise de amostras com alta concentração de sais (>1%).

O vaporizador eletrotérmico da Perkin Elmer Corporation (HGA 600 MS) é um módulo de forno de grafite modificado, que foi utilizado neste trabalho como vaporizador e é apresentado na Figura 5.

Nas etapas de secagem e pirólise do programa de aquecimento, fluxos internos de Ar entram pelas extremidades do tubo, em sentidos opostos, e empurram para o exaustor os vapores produzidos através do orifício de dosagem. Estes fluxos de Ar são importantes para purgar para fora os componentes voláteis da amostra, gerados nas etapas de pré-tratamento, evitando a sua introdução no plasma durante a vaporização [Figura 5A]. O orifício de dosagem da amostra é automaticamente fechado por uma ponteira de grafite alguns segundos antes da vaporização e os fluxos de gás são alterados [Figura 5B]. O gás do canal central do ICP (gás carreador ou nebulizador) entra por uma extremidade do tubo, se junta ao fluxo de gás interno do tubo, atravessa o tubo, e sai através de outra extremidade em direção ao canal central do plasma. A parte externa do forno de grafite é

continuamente envolvida por um fluxo externo de Ar, para evitar a entrada de ar e maximizar a vida do tubo.

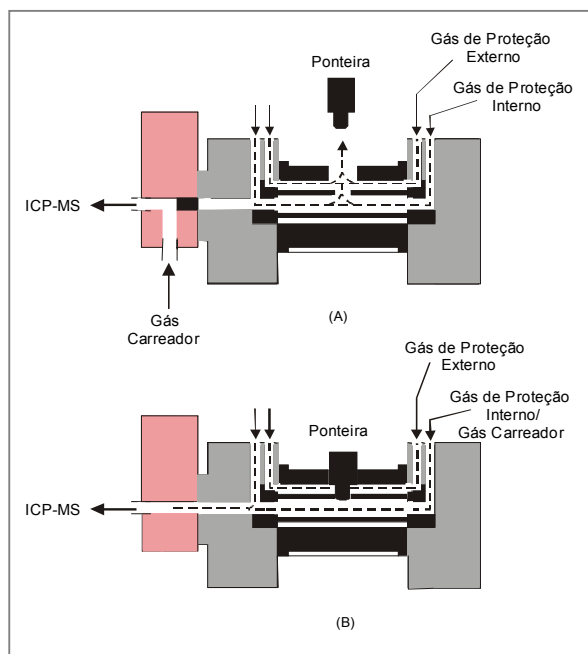


Figura 5. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização.

Após ter estabelecido este fluxo unidirecional, a temperatura do tubo de grafite é elevada rapidamente, vaporizando os analitos e os componentes residuais da amostra. Os analitos vaporizados normalmente recondensam no fluxo de gás que se movimenta rapidamente, ou permanecem na fase vapor, na forma de moléculas. Os particulados e vapores são, então, transportados pelo fluxo de gás carreador para o ICP, onde são atomizados e ionizados.

A principal vantagem da ETV é a melhora na eficiência de transporte quando se compara com a eficiência da nebulização de soluções, em geral, $< 2\%$ para esta, enquanto que com o uso de ETV a eficiência varia de 20 a 80%. Uma maior eficiência de transporte possibilita uma melhor detectabilidade, porque uma maior porção da amostra alcança o plasma. A natureza seca da amostra que é introduzida no plasma, também contribui para o aumento da sensibilidade da técnica, porque o plasma não precisa dessolvatar a amostra, economizando assim sua energia para aumentar a eficiência de ionização.⁴⁹ Uma vantagem adicional é a possibilidade do vaporizador eletrotérmico ser programado,⁵⁰ pois isso

permite a separação da maioria dos constituintes da matriz, utilizando um programa específico de temperatura e tempo, antes do transporte do analito para o ICP.

Em resumo, o acoplamento de ETV com a ICP-MS melhora a eficiência do transporte da amostra, permite o uso de pequena quantidade de amostra, fornece limites de detecção de 10 a 100 vezes melhores aos obtidos por nebulização pneumática, possibilita a análise de amostras líquidas complexas (amostras orgânicas, amostras com alto teor de sólidos), suspensões, sólidos e ainda permite, em alguns casos, estudos de especiação.⁵⁰

Entre as desvantagens da ETV pode-se citar o sinal de natureza transiente gerado pelo sistema. O tempo curto de trânsito do material vaporizado no plasma restringe o número de isótopos ou elementos (para 4-6) que podem ser analisados no mesmo ciclo. Uma segunda dificuldade do ETV é a repetibilidade (desvio padrão relativo, RSD, em torno de 5 a 15%), que pode ser devida à expansão do gás carreador que passa através do tubo de grafite quando a temperatura do tubo eleva-se à temperatura de atomização. O resultado disso é um aumento localizado na vazão do gás carreador no momento em que o analito passa pelo plasma, causando problemas de estabilidade.⁴⁹

As estratégias de calibração utilizadas em ETV-ICP-MS envolvem a calibração externa, a calibração interna e o método da adição do analito. A calibração externa pode ser usada quando o sinal de uma mesma massa do analito na amostra e na solução de calibração é o mesmo, isto é, quando não há efeito de matriz.

A calibração interna minimiza os efeitos de matriz, pois permite monitorar o sinal de um segundo elemento, o padrão interno, que é adicionado em concentração conhecida e igual em todas as soluções de calibração, amostra e brancos. Este método permite a correção de flutuações do sinal devido a parâmetros instrumentais entre as medidas das soluções, além de minimizar variações sistemáticas do sinal em amostras e soluções de calibração por causa dos efeitos de matriz. O sinal do analito é dividido pelo sinal do padrão interno e esta razão é usada como sinal analítico. Assim sendo, a correção é feita porque o que atinge o analito também atinge o padrão interno, o que compensa os efeitos.⁵⁰

A adição do analito é outra técnica que tem sido aplicada para a calibração. Esta técnica assume características de transporte idênticas do analito na amostra e a solução de calibração. De acordo com Majidi e Miller-Ihli⁵¹, a calibração por adição do analito pode fornecer resultados analíticos mais exatos, porque resulta em uma matriz igualada para o analito, o que pode compensar variações na condição da superfície do vaporizador, no comportamento do analito e no seu transporte para o plasma. O inconveniente da técnica é

que, para cada replicata da amostra, uma nova curva deve ser preparada, tornando o método bastante demorado para análises de rotina.

O uso do método da diluição isotópica (ID) em ETV-ICP-MS tem sido proposto como uma técnica de calibração. O mais importante requisito para a aplicação desta técnica é a disponibilidade de dois isótopos do mesmo elemento, livres de interferências espectrais. A ID baseia-se somente na razão isotópica das intensidades dos sinais dos dois isótopos envolvidos. Basicamente, a ID consiste em adicionar uma quantidade conhecida (*spike*) de um isótopo enriquecido e estável do elemento que deve ser determinado antes de qualquer tratamento químico. A medida consiste em se determinar na amostra, alterada pela adição do material enriquecido, a nova razão isotópica das intensidades dos sinais dos dois isótopos do elemento envolvido. Deste modo, a partir da razão isotópica alterada obtida e da quantidade de *spike* adicionada, a concentração do elemento na amostra original pode ser calculada pela equação:

$$C = \frac{M_s K (A_s - B_s R)}{W (BR - A)} \quad (1)$$

onde C é a concentração do analito em $\mu\text{g L}^{-1}$, M_s é a massa do isótopo enriquecido adicionado em μg , K é a razão entre as massas atômicas natural e do elemento no material enriquecido, A_s é a abundância do isótopo de referência no material enriquecido, B_s é a abundância do isótopo enriquecido no material enriquecido, R é a razão isotópica alterada obtida experimentalmente entre o isótopo enriquecido e o isótopo de referência, corrigida pela discriminação da massa, W é a massa da amostra em g, B é a abundância natural do isótopo enriquecido e A é a abundância natural do isótopo de referência.⁴⁰

1.2.3 Modificadores e Carreadores em ETV-ICP-MS

Em ETV recorre-se ao uso de modificadores químicos pelo mesmo motivo que na GF AAS, ou seja, para provocar alterações nas propriedades térmicas nos componentes da amostra ou na superfície de vaporização. Também se pode usar em ETV certos compostos que melhoram a eficiência do transporte de massa da superfície do vaporizador para o plasma, que geralmente são chamados de carreadores físicos.⁵² As quantidades de modificadores químicos e carreadores dependem da aplicação, mas estão geralmente entre 25 e 250 μg .

Grégoire e Sturgeon⁵³ relataram em seus estudos para Mo, In, Tl e Bi que, quando o analito foi vaporizado em tubo de grafite novo, sem carreador, a eficiência de transporte do analito foi de aproximadamente 10%. Cerca de 70% da quantidade total do analito vaporizado ficou depositada na válvula do vaporizador, 19% na linha de transporte e 1% nos componentes da tocha. Entretanto, o uso de carreadores e a co-vaporização da matriz e o analito asseguram uma eficiência de transporte para o plasma de aproximadamente 25%. Deste modo, estas perdas não limitam a aplicabilidade da técnica para a análise quantitativa. A seleção cuidadosa das condições experimentais, como o uso de carreadores e modificadores, pode normalizar o transporte do analito para amostras e soluções de calibração, tornando possível determinações exatas com calibração externa.

O desenvolvimento de modificadores químicos envolvendo o uso de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ou a mistura deles tem sido muito útil para a determinação de vários elementos por GF AAS. A aplicação do modificador químico para ETV-ICP-MS tem sido relatada por Grégoire,⁵⁴ que observou uma intensificação do sinal em ETV-ICP-MS para os elementos do grupo da platina, usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.

Na aplicação de modificadores químicos em ETV-ICP-MS, o aumento significativo na sensibilidade dos elementos determinados é, provavelmente, devido ao transporte mais eficiente da amostra para o plasma. Isto sugere que os estudos de modificadores em GF AAS podem, em alguns casos, beneficiar a ETV-ICP-MS, mas devem ser aplicados de uma maneira mais geral, incluindo uma nova classe de modificadores. Esta classe inclui algumas substâncias que melhoram a produção e/ou transporte dos analitos para o plasma.⁵⁴ O problema é que, nas condições de trabalho, átomos não podem ser transportados; por isso, é necessária uma condensação rápida dos átomos em partículas, e é aí que os carreadores ajudam na nucleação.

Embora o modificador químico seja usado em ETV-ICP-MS, tal como em GF AAS para promover uma eficiente separação da matriz, minimizar ou eliminar a formação de compostos indesejáveis (por exemplo, óxidos e carbetos), ele pode também funcionar como carreador físico do analito, desde a célula de vaporização até o plasma. Isto faz com que os pré-requisitos de um bom modificador químico em ETV-ICP-MS sejam um pouco diferentes daqueles em GF AAS.

Segundo Ediger e Beres,⁵⁵ dependendo do modificador que é usado, a quantidade do mesmo que está presente durante a vaporização é mais importante que as suas características químicas e físicas, tendo-se em vista que deve funcionar, principalmente, como carreador do analito. Assim sendo, os principais critérios adotados para se avaliar o

desempenho de um modificador químico em ETV-ICP-MS são: a linearidade da curva analítica, a minimização da perda do analito (na célula de vaporização e linha de transporte), a eficácia na remoção da matriz durante a etapa da pirólise e a exatidão e repetibilidade dos resultados.

A presença de substâncias estranhas no tubo de grafite, como os concomitantes da matriz, pode promover sítios de condensação e nucleação (nucleação heterogênea) para os átomos ou moléculas do analito, e assim promover o transporte do analito. Portanto, o uso de um carreador físico é essencial quando as soluções aquosas são usadas para a obtenção de curvas analíticas, já que aí não existem substâncias presentes na célula de vaporização que possam funcionar como núcleos de condensação para o analito. Além disso, o modificador químico deve ser adicionado também à amostra para compensar a diferença de matriz. Se o modificador for adicionado em excesso, tanto nas soluções analíticas quanto na amostra, as diferenças de matriz podem ser compensadas; entretanto, a quantidade do mesmo deve ser otimizada, pois pode ocorrer o efeito espaço-carga. O carreador deve estar presente na fase gasosa do analito, ou seja, carreador e analito devem vaporizar ao mesmo tempo.⁵⁶

Embora muitos modificadores químicos tenham sido utilizados para vários elementos e matrizes, a escolha de determinado modificador químico é dependente do analito e da natureza da matriz da amostra. Em geral, pode-se dizer que os modificadores químicos usados em ETV-ICP-MS são os mesmos usados em GF AAS, acrescidos de outros como NaCl e outras substâncias halogenadas.⁵⁶

1.2.4 Curvas de Pirólise e Vaporização em ETV-ICP-MS

A configuração do ETV é similar àquela para GF AAS, permitindo ao usuário utilizar conhecimentos já adquiridos e a literatura disponível para esta técnica (programa do forno e modificadores).

Além da otimização dos parâmetros da técnica de ICP-MS (vazão do gás, potência da rádio frequência, modo de leitura, etc.), o uso do sistema ETV-ICP-MS requer a otimização de parâmetros adicionais, tais como os utilizados numa análise por GF AAS.⁴⁰ Porém, as etapas de pirólise e vaporização do analito em ETV-ICP-MS são um pouco diferentes daquelas em GF AAS: em GF AAS, o forno é necessário não apenas para dessolvatar e vaporizar a amostra, mas também para atomização e detecção do elemento de

interesse; em ETV-ICP-MS o forno é necessário somente para a produção do vapor do analito. Assim sendo, o conceito STPF usado em GF AAS não se aplica em ETV-ICP-MS.

A mesma prática de curvas de pirólise e vaporização tem sido adotada em ETV-ICP-MS com a suposição (obviamente correta) de que o comportamento físico e químico do analito em um tubo de grafite aquecido, como por exemplo, a volatilidade, é independente do sistema de detecção, ou seja, se o analito é determinado por AAS ou por ICP-MS. No entanto, as curvas de pirólise e vaporização (contagens por segundo para diferentes temperaturas de vaporização) obtidas em ETV-ICP-MS são, muitas vezes, significativamente diferentes das curvas correspondentes em GF AAS. As curvas de pirólise em ETV-ICP-MS geralmente exibem um certo declínio com o aumento da temperatura, iniciando já em temperaturas relativamente baixas, e elas não mostram claramente uma temperatura que tornasse fácil a decisão sobre a temperatura de pirólise.⁵⁷

Na Figura 6 são apresentadas curvas de pirólise obtidas em ETV-ICP-MS por Dias *et al.*⁵⁸, em solução aquosa e suspensão de sedimento (MESS-2), utilizando NaCl como carreador e Ru como modificador permanente.

Observando as curvas de pirólise obtidas, pode-se verificar que, sem modificador e carreador, as intensidades dos sinais para todos os analitos foram muito maiores na suspensão quando comparadas com as da solução aquosa, indicando que os concomitantes da suspensão agem como modificadores e/ou carreadores. Soluções padrão aquosas não podem ser usadas para calibração em análises por suspensão sem a adição de um modificador/carreador. Entretanto, usando Ru como modificador permanente juntamente com NaCl como carreador físico, as intensidades dos sinais de ambos os meios, suspensão e solução aquosa, foram muito próximas, particularmente em certas temperaturas de pirólise.⁵⁸

No caso das curvas de vaporização em ETV-ICP-MS, os analitos são levados do ETV para o ICP por um fluxo de argônio, de maneira que a difusão térmica não é muito significativa. Conseqüentemente, as curvas de vaporização em ETV-ICP-MS são tipicamente “planas”, ou seja, independentes da temperatura de vaporização, contanto que a temperatura seja suficientemente alta para uma vaporização quantitativa do analito.⁵⁷

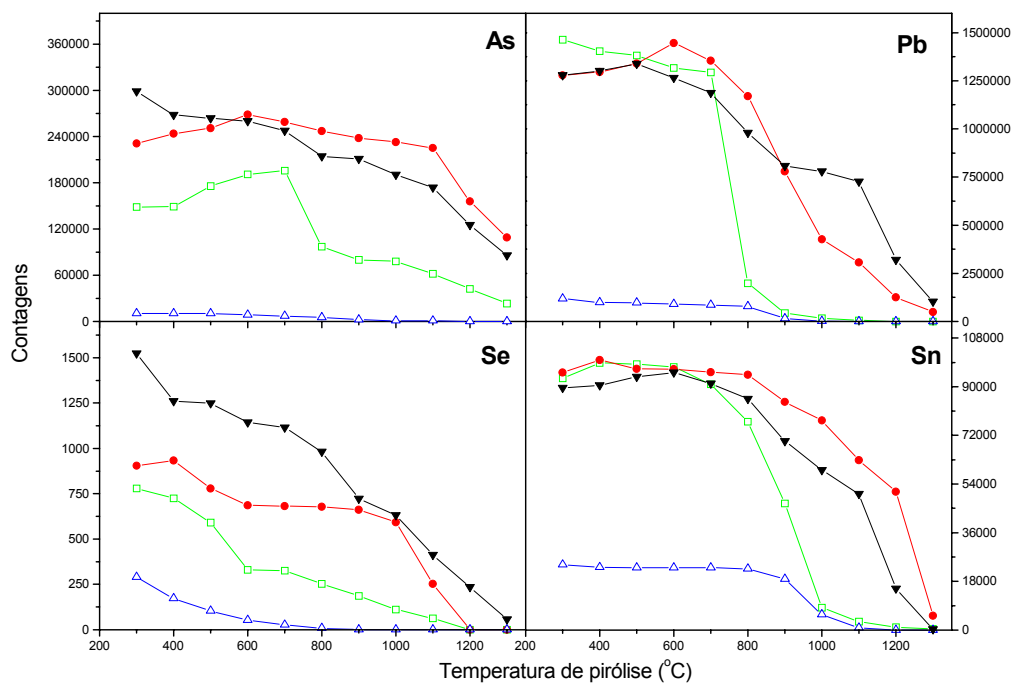


Figura 6. Curvas de pirólise para suspensão de MESS-2 e solução aquosa: (—□—) suspensão sem modificador/carreador; (—●—) suspensão Ru + NaCl, (—▼—) solução aquosa Ru + NaCl e (—△—) solução aquosa sem modificador/carreador. Temp. de vaporização: 2300°C e vazão do gás 1,21 L min⁻¹. Retirada de Dias, L. F. *et al.* Spectrochim. Acta Part B 57 (2003) 2003-2015.

Na Figura 7 são apresentadas curvas de vaporização obtidas em ETV-ICP-MS por Maia *et al.*⁵⁹, na determinação de As, Mn, Pb e Se em carvão, usando Pd como modificador/carreador. Os sinais para Pb e Se não são significativamente influenciados pela temperatura de vaporização na faixa estudada, enquanto que os sinais para Mn e As aumentam em temperaturas de vaporização maiores.

Quando esses experimentos são repetidos sob as mesmas condições, mas adicionando-se 1 µg de NaCl como um carreador físico adicional, curvas similares são obtidas, como mostradas na Figura 8.⁵⁹ Temperaturas de vaporização entre 2000-2500°C não influenciam significativamente nas contagens para todos os analitos estudados.

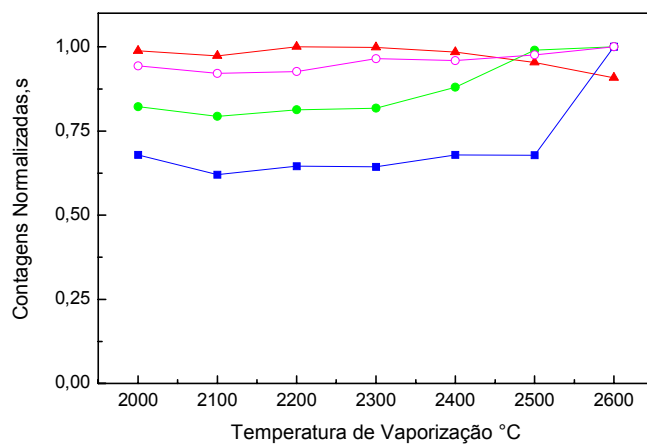


Figura 7. Curvas de vaporização para ^{75}As , ^{55}Mn , ^{208}Pb e ^{77}Se na presença de 2 μg de Pd como modificador/carreador, usando uma temperatura de pirólise de 1000 °C. Retirada de Maia, S.M., J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 1081-1086.

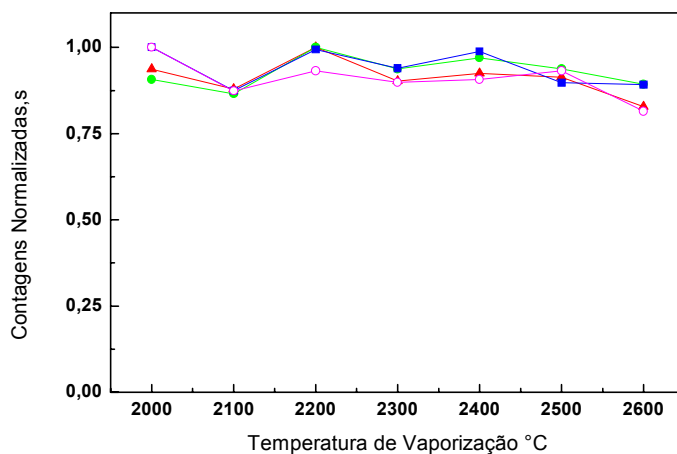


Figura 8. Curvas de vaporização para ^{75}As , ^{55}Mn , ^{208}Pb e ^{77}Se na presença de 2 μg de Pd como modificador e 1 μg de NaCl como carreador, usando uma temperatura de pirólise de 900°C. Retirada de Maia, S.M., J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 1081-1086.

1.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA (HR-CS AAS)

1.3.1 Correção de fundo

O problema de interferências não espectrais em GF AAS tem sido grandemente eliminado com a introdução do conceito STPF, e as interferências espectrais têm sido significativamente reduzidas. No entanto, as interferências espectrais provenientes do espalhamento da radiação, da absorção molecular e até mesmo da absorção atômica de concomitantes ainda representam um grande desafio se concentrações extremamente altas de matriz são introduzidas no forno de grafite.⁶⁰

São três sistemas comercialmente disponíveis para a correção de fundo em AAS: (a) usando uma fonte contínua, geralmente uma lâmpada de deutério, (b) pulso de alta corrente (correção Smith-Hieftje), e (c) correção de fundo baseada no efeito Zeeman. Com todos os três sistemas a absorção total (absorção atômica e de fundo) e a absorção de fundo são medidas sequencialmente com uma frequência rápida, e a absorção atômica é calculada pela diferença.

Todos os três sistemas funcionam razoavelmente bem, desde que o fundo espectral seja “contínuo”, isto é, seja uma banda larga e que não varie abruptamente dentro da banda espectral observada selecionada pela fenda de saída. Isto inclui absorção de fundo devida ao espalhamento da radiação e ao espectro de dissociação molecular. O único problema que pode ocorrer neste caso é quando a absorção de fundo varia rapidamente com o tempo, como geralmente é o caso em GF AAS, e o sistema de medida sequencial não permite o acompanhamento da rápida mudança na absorção.⁶⁰ Este problema é mais pronunciado com a técnica de pulso de alta corrente, pois ele tem a frequência de medida mais baixa.

Os problemas surgem, no entanto, quando o fundo é estruturado, ou seja, quando é devido a uma absorção atômica de um elemento concomitante que tem uma linha de absorção dentro da banda espectral selecionada pela fenda de saída, ou é quando observa-se um espectro de excitação eletrônica de uma molécula, que tenha uma pronunciada estrutura fina.¹³²

O sistema com fonte contínua não pode corrigir todos estes tipos de interferência, pois ele sempre calcula uma média de toda a entrada da largura da banda espectral, que raramente concorda com a absorção real de fundo na linha analítica. O resultado é uma sobre ou sub-correção, ou seja, uma medida errada.

No caso da técnica de pulso de alta corrente, o fundo é medido próximo à linha analítica com um perfil fortemente alargado causado pela auto-reversão. Este sistema funciona se a absorção de fundo é causada pela absorção atômica no comprimento de onda suficientemente distante da linha analítica, com a finalidade de não sobrepor com a linha alargada durante o pulso de alta corrente. No entanto o sistema é completamente ineficiente no caso de espectro de excitação eletrônica.⁶⁰

O mais poderoso sistema de correção de fundo disponível é a correção de fundo baseada no efeito Zeeman, onde a absorção total e a absorção de fundo são medidas exatamente no mesmo comprimento de onda, sobre o mesmo estreito intervalo espectral. Isto significa que este sistema pode corrigir algum tipo de fundo espectral, contanto que as propriedades espectrais do fundo não variem entre as duas medidas. No entanto, isso pode acontecer quando as linhas atômicas são muito próximas, de maneira que seus componentes σ 's se sobrepõem com a linha analítica durante a fase do campo magnético ligado.⁶⁰

Além dessas limitações de todos os sistemas de correção de fundo disponíveis, o desenvolvimento de método e a descoberta de interferências espectrais não são confiáveis em todos os instrumentos comercialmente disponíveis. A princípio, erros na correção de fundo podem ser detectados pela distorção do sinal do analito na linha base com valores de absorvância negativos.

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), uma técnica que ainda não está disponível comercialmente, oferece várias vantagens sobre a GF AAS convencional. Primeiramente, todo o ambiente espectral da linha analítica, de aproximadamente 0,2 nm, torna-se visível devido ao uso de um único detector CCD (detector de arranjo de carga acoplada). Isto significa que ao invés de um detector, 200 detectores são tipicamente usados para visualizar a área próxima da linha analítica. Sendo assim, torna-se muito fácil detectar alguma interferência espectral devido aos componentes da matriz.⁶⁰

Por causa da alta resolução, aproximadamente 2 pm por pixel, dependendo do comprimento de onda, as interferências espectrais tornam-se muito indesejáveis de qualquer maneira. Com o uso de um detector CCD, as medidas de absorvância total e absorvância de fundo são rigorosamente simultâneas, eliminando todos os problemas associados com a rápida variação nos sinais de absorção de fundo.⁶⁰

A princípio, este sistema oferece várias possibilidades para a correção de fundo, dependendo da sua natureza. No caso de fundo não estruturado, sendo contínuo ou não, um

ou mais pixels estabelecidos na vizinhança da linha analítica podem ser usados para correção. No caso de um fundo estruturado, uma interferência é observada apenas quando a linha atômica ou a estrutura fina molecular se sobrepõe com a linha analítica dentro de poucos picômetros e no tempo. Neste caso, o espectro de absorção molecular de uma substância modelo pode ser gravado, armazenado no software do computador e subtraído do espectro da amostra usando um algoritmo dos mínimos quadrados. Outra possibilidade é que o sistema armazena todos os dados gravados para uma única medida com alta resolução espectral e temporal. Desta maneira, vários parâmetros analíticos (exceto as temperaturas de pirólise e atomização) podem ser mudados depois da determinação, tornando possível a otimização do método sem repetir a determinação. Isto é particularmente útil na otimização da janela de integração para o sinal do analito, com a finalidade de se evitar uma sobreposição direta com o sinal de fundo.⁶⁰

1.3.2 Fonte de radiação

O sucesso da AAS se deu pelo uso de lâmpadas de catodo oco (HCLs) como fontes de radiação. Estas lâmpadas, com suas linhas de emissão estreitas e estáveis, oferecem alta especificidade, excelentes limites de detecção e curvas de calibração lineares (2,5 a 3 ordens de magnitude de concentração). Infelizmente, essas lâmpadas não são adequadas como fontes multi-elementares, pois são restritas em relação à compatibilidade dos elementos e são sempre menos intensas do que as lâmpadas mono-elementares. Embora a AAS seja uma ferramenta analítica poderosa, ela tem permanecido como uma técnica mono-elementar.¹³³

A substituição das HCLs por uma fonte contínua, sem alterações nas outras partes do instrumento, não se mostrou adequada. A instabilidade de muitas fontes contínuas intensas, como as lâmpadas de xenônio, fornece um fundo com ruído e limites de detecção pobres. Monocromadores de média resolução, que são ideais para isolar linhas de emissão de HCLs, separam bandas espectrais excessivamente largas no caso da fonte contínua. Isso compromete a sensibilidade e a especificidade, resultando em curvas de calibração não-lineares e maior susceptibilidade a interferências de fundo, devidas ao alargamento da banda. Além disso, a intensidade de muitas fontes contínuas diminui drasticamente abaixo de 280 nm. Conseqüentemente, o uso de uma fonte contínua para AAS requer um novo planejamento em todo o conjunto do instrumento.⁶¹

1.3.3 Novo conceito instrumental

Um novo conceito instrumental vem sendo desenvolvido para a espectrometria de absorção atômica, usando como fonte de radiação uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade, um monocromador *double-echelle* e um dispositivo com arranjo de carga acoplada como detector, permitindo uma alta resolução de ~ 2 pm por pixel. Entre as principais vantagens do sistema estão:⁶²

- i) Uma melhora na razão sinal/ruído devido à elevada intensidade da fonte de radiação, resultando em melhores precisão e limites de detecção;
- ii) Pelo mesmo motivo, não há mais raias “fracas”, portanto raias secundárias têm a mesma intensidade e podem ser usadas sem comprometimentos;
- iii) Toda a região espectral nas vizinhanças da raia analítica torna-se “visível”, possibilitando muito mais informações do que as obtidas por instrumentos convencionais de AAS;
- iv) A detecção com arranjo de carga acoplada permite uma correção simultânea real da radiação de fundo nas proximidades da raia analítica;
- v) O *software* possibilita o armazenamento de espectros de referência, por exemplo, de espectro de absorção molecular com estruturas rotacionais finas, e a subsequente subtração deste do espectro de uma amostra, usando-se o algoritmo dos mínimos quadrados, sendo assim possível a correção de fundo estruturado mesmo sob a raia analítica;
- vi) Correção para todos os eventos contínuos, tais como ruído da lâmpada ou absorção de fundo contínuo.
- vii) Embora ainda não disponível, se um detector bidimensional apropriado for usado, o sistema permitirá em AAS medidas simultâneas multi-elementares, prática comum em espectrometria de emissão óptica;
- viii) Finalmente, experimentos preliminares vêm indicando que o novo instrumento poderá resultar em um melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em matrizes complexas.

A Figura 9 apresenta um esquema de um CS AAS desenvolvido por Heitmann *et al.*⁶³ A lâmpada de arco curto de xenônio com uma potência de 300 W, que é usada como fonte de radiação primária, tem uma distância entre os eletrodos ≤ 1 mm. Devido a este modelo específico dos eletrodos e uma pressão de aproximadamente 17 atm em condições

frias, a lâmpada opera em modo *hot spot*, que leva a um aumento da intensidade da radiação, especialmente na região UV.

A intensidade desta lâmpada excede a da fonte de linha convencional em pelo menos 1-2 ordens de grandeza sobre toda a faixa espectral coberta pela AAS. Têm sido desenvolvidos software e hardware especiais para compensar a “migração” do arco, ou seja, sua instabilidade, usando uma correção do centro de gravidade de sua posição dentro do feixe de radiação. As flutuações em relação ao tempo, que são típicas para as lâmpadas de arco de xenônio, são controladas usando pixels de correção selecionáveis do detector CCD.⁶⁰

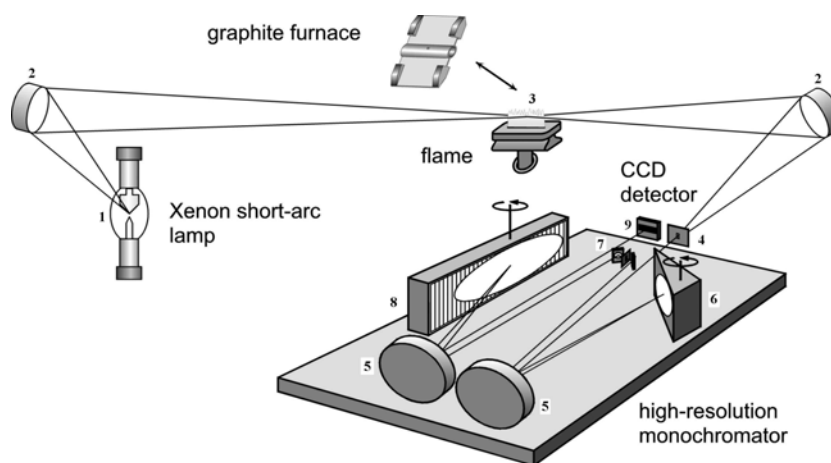


Figura 9. Arranjo esquemático de um CS AAS

A radiação é focalizada por um espelho elipsoidal para dentro do volume de absorção do atomizador, e subseqüentemente, para a fenda de entrada variável do monocromador *double echelle* (DEMON). O DEMON consiste de um prisma que funciona como um pré-monocromador para a separação e um monocromador *echelle* para gravações simultâneas de pequenas seções de espectro altamente resolvidas. Ambas unidades estão em arranjo *Litrow*, com comprimentos focais de 300 mm e 400 mm, resultando em uma resolução espectral total de $\lambda/\Delta\lambda \approx 140.000$, combinadas em um módulo estável e compacto.⁶⁰

Para a seleção do comprimento de onda, ambos componentes (prisma e rede) são rotacionados por motores. Além disso, o sistema inclui a possibilidade de ativar a estabilização do comprimento de onda via linhas espectrais de uma lâmpada interna de

neônio. A faixa espectral coberta é de 190-900 nm, e a largura da banda espectral do equipamento (com uma fenda geométrica de 24 μm) é de 1.6 pm a 200 nm e 8.8 pm a 900 nm.

Um detector CCD sensível na região do UV com 512 x 58 pixels, tamanho de 24 μm x 24 μm cada pixel, grava a distribuição da radiação espectral. Por exemplo, 200 pixels são tipicamente usados na região UV para gravar a absorvância da linha analítica em um ambiente espectral de $\pm 0,2 - 0,3$ nm próximo à linha analítica.

Uma das características importantes do software é a correção para todos os “eventos” que são contínuos dentro da faixa espectral observada, ou seja, que influenciam todos os pixels do detector CCD da mesma maneira. A suposição mais importante para este tipo de correção é que as variações na intensidade da fonte contínua, bem como a absorção de fundo contínuo, são perfeitamente correlacionadas no tempo dentro da pequena faixa espectral de 0,3 – 0,6 nm que é gravada. Isto é garantido pelo fato de que os pixels convertem os fótons incidentes em fotoelétrons e são registrados simultaneamente, de maneira que variações proporcionais na intensidade são precisamente convertidas em variações proporcionais nos sinais digitalizados para cada pixel individual.⁶⁰

Obviamente, este procedimento não pode corrigir a absorção proveniente de outros átomos ou moléculas gasosas que exibem uma estrutura fina na posição da linha analítica. Felizmente, a sobreposição direta de duas linhas atômicas dentro de uma pequena faixa espectral de poucos picômetros, ou seja, dentro de três pixels que são tipicamente usados para a medida, é extremamente rara em absorção atômica. Portanto, a alta resolução do espectrômetro evita esses problemas, e até mesmo no caso de uma absorção molecular.⁶⁰

Porém, no caso de não haver separação espectral e nem separação no tempo entre o pulso de absorção do analito e absorção de fundo, existe ainda uma outra opção de corrigir as interferências espectrais “sob a linha analítica”. O software oferece a possibilidade de medir e armazenar o espectro de referência dos átomos e moléculas, que pode ser subtraído do espectro medido para uma amostra real, usando o algoritmo dos mínimos quadrados.⁶⁴

O procedimento matemático usado neste caso é uma correlação linear do espectro de referência para cada espectro da amostra. O espectro de referência aumentará ou diminuirá pela multiplicação de um fator. A diferença entre o espectro de referência e o espectro da amostra, bem como seus quadrados, será calculada pixel a pixel, e os valores dos quadrados sobre todos os pixels serão somados. Depois disso, o fator mencionado será

variado na ordem de minimizar a soma dos quadrados, em outras palavras, encontrar os “mínimos quadrados”.

Usando este procedimento, parte do fundo estruturado será eliminada, que corresponde à estrutura fina do espectro de referência. Uma combinação linear de mais de um espectro de referência pode ser usada como o mesmo objetivo. Obviamente, usando esta opção não apenas se torna possível corrigir o fundo estruturado até mesmo “sob a linha analítica”, mas também oferece uma ferramenta preciosa na identificação de fonte de interferências espectrais.⁶⁰

Estudos já foram realizados sobre a interferência espectral, como no caso do Pd e Fe sobre o Tl,⁶⁵ a linha coincidente de Si, Ni e Fe em 252,4 nm,⁶⁶ a interferência espectral de fosfato usado como modificador para a determinação de Cd⁶⁷ e a interferência espectral de uma matriz de urina na determinação de As e Se.⁶⁴

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

O objetivo do desenvolvimento descrito no capítulo 3 foi a determinação de mercúrio em amostras ambientais usando a SS-GF AAS e modificador permanente depositado termicamente. O uso do modificador permanente simplifica o procedimento de amostragem sólida, quando comparado com a adição de modificador em solução para cada alíquota da amostra. Além disso, o risco de introdução de brancos é reduzido. Um outro objetivo foi investigar a possibilidade de estabilizar o mercúrio presente na solução aquosa, com a finalidade de se usar a calibração com padrões aquosos na análise direta de sólidos.

O capítulo 4 teve como objetivo propor um método para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais por ETV-ICP-MS, com amostragem por suspensão. Outro objetivo foi investigar a estabilização de mercúrio e tálio em solução aquosa, usando permanganato de potássio. O permanganato de potássio e o rutênio foram investigados como modificadores químicos e carreadores.

O objetivo do trabalho no capítulo 5 foi identificar os problemas associados com a determinação de tálio em carvão, usando HR-CS AAS para estabelecer um método seguro para esta determinação.

CAPÍTULO 3

INVESTIGAÇÃO 1:

Metais nobres como modificadores químicos permanentes para a determinação de Hg em amostras ambientais certificadas usando amostragem sólida em GF AAS e calibração com padrões aquosos

3. METAIS NOBRES COMO MODIFICADORES QUÍMICOS PERMANENTES PARA A DETERMINAÇÃO DE Hg EM AMOSTRAS AMBIENTAIS CERTIFICADAS USANDO AMOSTRAGEM SÓLIDA EM GF AAS E CALIBRAÇÃO COM PADRÕES AQUOSOS

3.1 INTRODUÇÃO

A técnica mais usada para a determinação de Hg em amostras de águas ambientais é a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS), com ou sem pré-concentração pela amalgamação sobre ouro.^{2,68-72} Para amostras ambientais sólidas, tais como material particulado do ar, cinza, carvão, solo e sedimento, o estágio mais crítico e que consome mais tempo, e que além disso é responsável pela maioria dos resultados errôneos, é o processo da digestão ácida usado para transformar a amostra sólida em solução.

No caso do Hg, este estágio é particularmente importuno; primeiramente, porque este elemento é muito facilmente perdido por volatilização⁷³ e/ou adsorção sobre as paredes do recipiente, e segundo, porque o mercúrio é particularmente suscetível à contaminação pelos reagentes, recipientes e ambientes do laboratório.

Uma variedade de misturas ácidas foram propostas para a digestão de amostras ambientais, tais como água-régia,⁷⁴⁻⁷⁷ misturas de ácidos nítrico e sulfúrico,⁷⁸⁻⁸² etc. Todos esses procedimentos são obviamente sujeitos à contaminação, e requerem o uso de ácidos de alta pureza. Wieteska e Drzewinska⁸³ investigaram a influência de vários ácidos, incluindo ácido perclórico, sobre o sinal analítico do Hg, e verificaram que o analito poderia ser extraído quantitativamente de amostras sólidas com ácido clorídrico e ácido nítrico.

Similarmente, Riley⁸⁴ descobriu que o Hg pode ser completamente lixiviado de amostras de cinzas pelo aquecimento com ácido nítrico concentrado. Pagano *et al.*⁸⁵ descreveram uma extração de Hg do solo assistida por microondas com ácido nítrico concentrado em frasco fechado em alta pressão, e verificaram que o analito foi quantitativamente extraído para a solução em cinco minutos. Martinez-Garcia *et al.*⁸⁶ usaram um procedimento de microondas similar para solubilizar o Hg de amostras de sedimento.

Flores *et al.*⁸⁷ constataram que o Hg é lixiviado quantitativamente de amostras de carvão mineral em 1 mol L⁻¹ HNO₃ à temperatura ambiente, em 48 horas, ou seja, sob condições mais amenas. Na busca de manter o mínimo de perdas e contaminação, esses pesquisadores determinaram o Hg em suspensões de carvão sem prévia filtração, usando CV AAS. Outro caminho é a combustão da amostra sólida em um fluxo de oxigênio e a coleta do Hg liberado sobre ouro, antes da sua determinação por CV AAS. Este procedimento foi proposto primeiro por Horvat *et al.*⁷³, tendo sido usado mais tarde por outros pesquisadores e tem sido realizado em instrumentos comerciais dedicados à determinação de Hg.⁸⁸⁻⁹¹

Vários metais preciosos e diferentes procedimentos para suas aplicações na plataforma ou tubo de grafite foram propostos para aumentar a eficiência da captura do Hg no forno de grafite. Kumar e Meeravali⁹² usaram ouro, ligas de platina-ouro e platina-ródio na forma de um fio ou malha, próximo à plataforma, com a função de coletar o vapor de Hg. Muitos outros pesquisadores, no entanto, aplicaram metais preciosos na forma de modificador permanente, com injeções repetidas de uma solução contendo uma alta concentração do metal precioso, seguidas das etapas de secagem e de pirólise com o objetivo de reduzir o modificador para metal.

Lee *et al.*⁹³ usaram o ouro para esta proposta, e o desempenho do mesmo, encontrado por Flores *et al.*⁸⁷ também foi ótimo. Yan *et al.*⁹⁴ usaram paládio como modificador permanente para a captura do Hg no forno de grafite, e Zhang *et al.*⁹⁵ verificaram que a mistura de paládio e ródio ofereceu um melhor desempenho. Moreno *et al.*⁹⁶ também usaram paládio para a captura do Hg, empregando um método eletrotérmico para recobrir o tubo com o modificador.

A determinação direta de Hg por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) tem sido bem menos usada do que a CV AAS, por causa da sensibilidade inferior desta técnica para este elemento. Contudo, existem publicações usando esta técnica e na maioria delas é relatado o uso de modificadores com o objetivo de estabilizar o Hg, que exibe uma volatilidade extraordinariamente alta.

Em 1987, Ni e Shan⁹⁷ propuseram paládio como um modificador universal para a determinação de um número de elementos, incluindo Hg. Em um trabalho posterior, Welz *et al.*⁹⁸ investigaram o modificador universal, nitrato de paládio e magnésio para a determinação de Hg e verificaram que uma única aplicação de 15 µg de Pd poderia ser usada para um mínimo de 40 determinações consecutivas de Hg. Bermejo-Barrera *et al.*⁹⁹

também constataram que o paládio reduzido produzia os melhores resultados para a determinação de Hg em água do mar.

Bulska *et al.*¹⁰⁰ confirmaram o tempo de vida de aproximadamente 50 queimas para o paládio termicamente depositado como um modificador permanente para Hg, e podem ser alcançadas até 500 determinações sem a perda da eficiência, no caso do paládio eletrodepositado. Zhang *et al.*¹⁰¹ observaram uma temperatura máxima de pirólise de 920 °C para Hg, a qual é questionável, tendo em vista que a temperatura máxima de pirólise aplicada e relatada por outros pesquisadores é de 400-500 °C.

Uma outra maneira de se determinar Hg é pela análise direta de suspensão por GF AAS, que compensa a perda da sensibilidade associada com esta técnica analítica, por causa da grande quantidade de massa de amostra que pode ser introduzida dentro do tubo de grafite, quando comparada à análise em solução. Uma vantagem adicional da suspensão é a redução significativa da necessidade de reagentes e tratamento da amostra, resultando em uma redução do risco de contaminação.

Bermejo-Barrera *et al.*^{102,103} determinaram Hg em suspensões de sedimentos usando paládio como modificador; no entanto, pode ser usada uma temperatura de pirólise de apenas 200 °C e tiveram que recorrer à técnica da adição do analito para a calibração. Karadjova *et al.*¹⁰⁴ verificaram que é mais fácil usar a técnica de suspensão do que os procedimentos de digestão, e puderam melhorar seu limite de detecção para Hg por um fator de cinco. López-Garcia *et al.*¹⁰⁵ determinaram Hg em suspensões de sedimento e solo aplicando nitrato de prata e permanganato de potássio como modificadores, usando um programa do forno rápido, sem a etapa da pirólise. Limites de detecção obtidos com essa técnica de suspensão são próximos de 0,1 mg kg⁻¹ de Hg na amostra sólida.

O último e o caminho mais drástico para melhorar a sensibilidade e reduzir o risco de perda e de contaminação em GF AAS é, obviamente, a análise direta de amostras sólidas. Isto é particularmente favorecido pela alta volatilidade do Hg, e tem resultado em um grande número de diferentes soluções técnicas. A primeira foi com o espectrômetro de absorção atômica com corretor baseado no efeito Zeeman, proposto por Hadeishi em 1971, o qual foi comercializado mais tarde e foi descrito em detalhes por Kurfürst.²³

Bombach *et al.*¹⁰⁶ usaram um forno de grafite convencional para investigar a evaporação do Hg de uma variedade de amostras ambientais, incluindo carvão, solo, sedimento e cinza de carvão, e verificou que é possível uma liberação quantitativa a temperaturas abaixo de 400 °C.

Maia *et al.*¹⁰⁷ usaram essa característica em combinação com a captura *in situ* para a determinação de Hg em carvão mineral. O interior da parede do tubo de grafite foi recoberto com paládio, seguindo o procedimento de eletrodeposição de Bulska e Jedral,¹⁰⁸ e a amostra de carvão foi introduzida dentro do tubo de grafite, usando uma plataforma especial para a análise direta de sólidos. O Hg foi quantitativamente liberado das amostras de carvão à temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, e capturado sobre a parede do tubo recoberta com paládio, de onde ele foi atomizado a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A plataforma, com carvão residual, foi então removida do tubo antes da etapa de atomização. Este procedimento foi necessário, pois a matriz de carvão causou um alto fundo que não poderia ser tratado pelo sistema de correção contínua de fundo com lâmpada de arco de deutério. Uma das desvantagens foi o processo relativamente complexo e um tempo de vida do recobrimento um tanto curto.⁸² Um problema adicional foi que os padrões sólidos têm de ser usados para a calibração, tendo em vista que o Hg, advindo de soluções aquosas, não é capturado na parede do tubo tão eficientemente quanto as amostras de carvão.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Instrumentação e procedimento

Foram usados, para todos os experimentos, um espectrômetro de absorção atômica AAS 5 EA (Analytik Jena, Jena, Alemanha), com um atomizador de tubo de grafite aquecido transversalmente e um acessório manual de introdução de amostra sólida ASS 5 (Analytik Jena). O espectrômetro é equipado com um corretor de fundo contínuo com lâmpada de arco de deutério. Foi usada como fonte de radiação uma lâmpada de catodo oco de mercúrio, operada a 8 mA. As medidas foram realizadas no modo de absorvância integrada (área do pico) a $253,7\text{ nm}$, usando uma fenda espectral de $0,8\text{ nm}$ e tempo de integração entre 5 e 12 s, dependendo das condições experimentais. Foram usados tubos de grafite para amostra sólida (SS) piroliticamente recobertos, sem orifício na parte superior do tubo (Analytik Jena, Part No. 07-8130325) e plataforma SS especialmente desenhada (Analytik Jena, Part No. 407-A81.312). Para a pesagem das amostras diretamente na plataforma SS foi usada uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha). O peso da amostra, tipicamente entre 0,1 e 1 mg, foi automaticamente transmitido ao computador do instrumento após cada medida. Um par de pinças especiais pré-ajustadas, que faz parte

do acessório manual SS, montado na área do compartimento da amostra do espectrômetro, foi usado para transferir a plataforma SS ao atomizador. Soluções aquosas foram pipetadas manualmente sobre a plataforma SS e introduzidas da mesma maneira que as amostras sólidas.

O programa de temperatura do forno de grafite usado para a determinação de mercúrio é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de Hg

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s⁻¹	Tempo de Permanência, s	Vazão do gás, mL min⁻¹
Secagem	90	30	15	2000
Pirólise	300	30	40	2000
Auto Zero (AZ)	300	0	6	0
Atomização	1100	1500	10	0
Limpeza	1700	200	4	2000

Tabela 3. Programa de temperatura do forno de grafite para tratamento da plataforma SS com modificador permanente; o ciclo do programa foi repetido 25 vezes após cada uma das 25 injeções da solução do modificador

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s⁻¹	Tempo de Permanência, s	Vazão do gás, mL min⁻¹
1	90	30	15	2000
2	250	20	35	2000
3	250	0	6	0
4	1000	1000	10	0
5	2000	200	5	2000

Argônio, com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como o gás protetor. O programa de temperatura do forno de grafite para o tratamento da plataforma SS com modificadores permanentes é apresentado na Tabela 3. Uma massa total de 250 µg de modificador foi aplicada, usando 25 injeções de 20 µL da solução do modificador (500 mg L⁻¹), executando o programa de temperatura da Tabela 3 para cada injeção.

3.2.2 Reagentes e materiais certificados

Reagentes de grau analítico foram usados. O ácido nítrico (Carol Erba, Milão, Itália, no. 4080150) foi purificado pela destilação dupla em destilador de quartzo (Küner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) com aquecimento abaixo do ponto de ebulição. A água foi purificada em um sistema Milli-O (Millipore, Bedford, MA, Estados Unidos), resultando em uma água com uma resistividade de 18 M Ω cm.

A solução do modificador paládio foi obtida pela diluição da solução estoque (como nitrato) de $10,0 \pm 0,2$ g L⁻¹ de Pd (Merck, Darmstadt, Alemanha, no. B93689) com ácido nítrico 1% v/v. Os outros modificadores permanentes foram preparados a partir de soluções padrões para absorção atômica de 1000 mg L⁻¹ de Ir, Rh e Ru (Fluka, Buchs, Suíça).

A solução padrão estoque de mercúrio (1000 mg L⁻¹) foi preparada do reagente de alta pureza Spex PLK20-Hg (HgO) (Edison, NJ, Estados Unidos), que foi dissolvida em ácido nítrico 2% v/v. As soluções de calibração foram preparadas por uma série de diluições da solução estoque com ácido nítrico 5% v/v.

Para a estabilização do Hg com ditizona, as soluções de calibração foram preparadas pela mistura, na proporção 1:1, de uma solução aquosa de 200 mg L⁻¹ de ditizona (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), com propanol-1 (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), que é utilizado para dissolver a ditizona. Em seguida, foi adicionado o padrão aquoso de Hg na mistura.

Para a estabilização do Hg com permanganato de potássio, uma solução estoque de 100 g L⁻¹ de KMnO₄ (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi adicionada às soluções de calibração com uma concentração final de 30 g L⁻¹.

Os seguintes materiais de referência certificados foram investigados: NIST SRM 2704 *Buffalo River Sediment* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, Estados Unidos), BCR No. 176 *Trace Elements in City Waste Incineration Ash* (Community Bureaus of Reference, Brussels, Bélgica), PACS-2 *Marine Sediments Reference Material for Trace Metals and other Constituents* (National Research Council Canadá, Ottawa, Canadá), CRM No. 146 *Trace Elements in Sewage Sludge from Industrial Origin* (Community Bureaus of Reference, Brussels, Bélgica), e RS-3 *River Sediment*, que foi certificado em um *round robin test*.¹⁰⁹

Todos os materiais certificados foram moídos em gral de ágata e passados manualmente por uma peneira de poliéster de $\leq 50 \mu\text{m}$. Materiais certificados moídos e peneirados com um tamanho de partícula $\leq 36 \mu\text{m}$ e também no tamanho original foram usados em alguns experimentos.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Modificadores químicos permanentes para amostras ambientais sólidas

Tendo em vista que os modificadores permanentes simplificam significativamente a análise direta de amostras sólidas em GF AAS, foi investigado o desempenho de quatro modificadores, paládio, irídio, ródio e rutênio, aplicados como um tratamento da superfície da plataforma SS. A Figura 10 apresenta as curvas de pirólise para a comparação dos desempenhos dos modificadores para a determinação de Hg em cinco amostras ambientais certificadas, sendo que as curvas obtidas sem a presença de modificador também são mostradas.

Sem o uso do modificador, as perdas do Hg se iniciaram entre 150°C e 300°C, dependendo do material investigado. As perdas mais pronunciadas com o aumento da temperatura foram observadas para o material certificado *Sewage Sludge*; entretanto, não houve perdas de Hg até 300°C na *City Waste Incineration Ash*. Esta estabilidade do Hg, significativamente diferente, pode ser provavelmente atribuída à forma na qual este analito está presente em várias amostras, bem como à presença de certos constituintes da matriz, tais como matéria orgânica ou sulfetos, como proposto por Bombach *et al.*¹⁰⁶ No entanto, a tentativa de se verificar esta suposição foi considerada além do alcance deste estudo.

Infelizmente, não existe uma vantagem clara de um dos modificadores para todas as amostras. Por exemplo, o rutênio exibiu um bom desempenho no caso da *City Waste Incineration Ash*, mas um desempenho ruim para as amostras de sedimento marinho de rio. O irídio estabilizou o Hg apenas a uma temperatura de pirólise de aproximadamente 250°C, e o ródio não exibiu um efeito estabilizador para o Hg. No caso dos sedimentos, seja marinho ou de rio, o Pd exibiu comportamento semelhante, podendo alcançar uma temperatura de até 350°C.

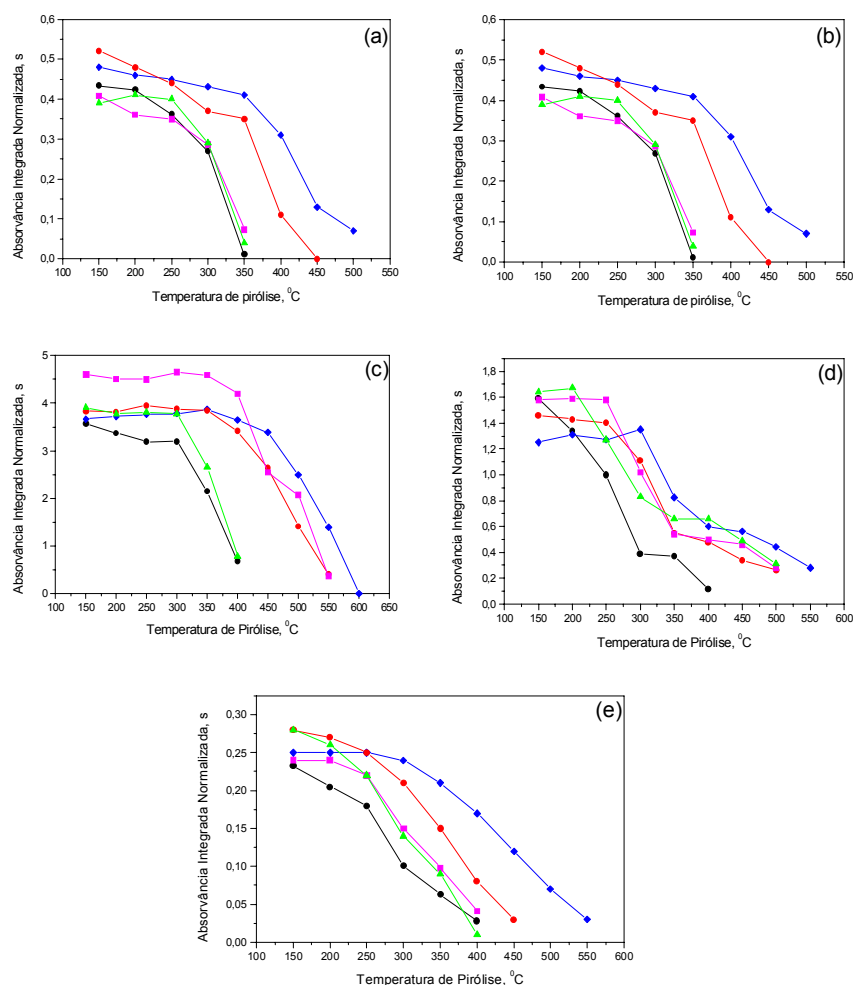


Figura 10. Curvas de Pirólise para a determinação de Hg em materiais ambientais certificados usando SS GF AAS e (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) Ru como modificadores permanentes e (—●—) sem modificador. (a) PACS-2 Marine Sediment, (b) RS-3 River Sediment, (c) City Waste Incineration Ash, (d) Sewage Sludge of Industrial Origin e (e) Buffalo River Sediment.

Quando os valores de massa característica obtidos para todos os modificadores e todas as amostras certificadas, usando uma temperatura de pirólise de 300°C, são comparados, como mostrado na Tabela 4, o modificador permanente paládio exibiu claramente os valores médios mais baixos, e a melhor consistência para as cinco amostras ambientais certificadas. O paládio foi portanto selecionado como o modificador químico permanente para todas as futuras investigações usando SS-GF AAS.

Tabela 4. Massa característica (pg) obtida para Hg em amostras certificadas usando a análise direta de sólidos e diferentes modificadores químicos.

Amostras Certificadas	Pd	Ir	Ru	Rh	Sem modificador
Buffalo River Sediment	62	87	81	84	78
PACS-2 Marine Sediment	45	63	45	34	105
Sewage Sludge of Industrial Origin	61	48	48	65	88
RS-3 River Sediment	57	72	75	72	150
City Waste Incineration Ash	58	63	73	86	99

A correlação entre os valores de absorvância integrada obtidos das cinco amostras certificadas, normalizada para uma massa de amostra de 1 mg, e os valores certificados para mercúrio, é apresentada na Figura 11. A equação da reta é $Y = 0,08806 + 0,11886.x$, apresentando um R de 0,9963. Com a exceção da *Sewage Sludge of Industrial Origin*, que se afasta levemente da relação linear, a figura exhibe uma excelente correlação entre a absorvância medida e os valores certificados para Hg. Tal curva de correlação poderia ser usada para calibração, como foi proposta por Maia *et al.*¹⁰⁷ No entanto, as amostras certificadas são muito caras, e a quantidade de analito é apenas certificada num certo intervalo de confiança, introduzindo uma incerteza adicional dentro da calibração.

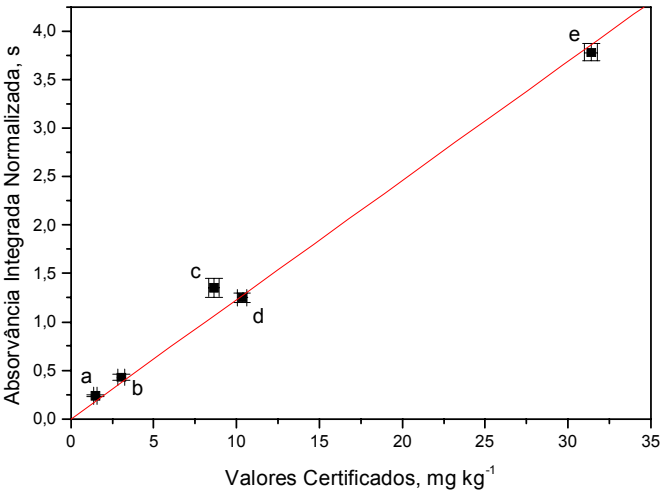


Figura 11. Correlação linear entre os valores de absorvância integrada normalizada e os valores certificados para Hg em cinco amostras ambientais certificadas usando SS-GF AAS e Pd como modificador permanente; (a) *Buffalo River Sediment*, (b) *PACS-2 Marine Sediment*, (c) *Sewage Sludge of Industrial Origin*, (d) *RS-3 River Sediment* e (e) *City Waste Incineration Ash*.

3.3.2 Tamanho de partícula e massa da amostra

A influência do tamanho de partícula sobre o resultado obtido para Hg é apresentada na Tabela 5 para a amostra certificada *City Waste Incineration Ash*. Obviamente, a recuperação de Hg da amostra sólida não é quantitativa quando a amostra certificada é usada sem moagem adicional. A explicação mais comum para este fato é que o Hg não é completamente liberado das partículas sólidas maiores na etapa da pirólise, e por isso não é capturado pelo modificador permanente. Esta parte não estabilizada do Hg pode então ser perdida antes da etapa da atomização.

Tabela 5. Influência do tamanho de partícula sobre o sinal de absorvância integrada (A_{int}) normalizada para Hg na amostra certificada *City Waste Incineration Ash* ; média e desvio padrão de $n = 3$.

Tamanho de Partícula	A_{int}, Normalizada
Amostra Original	$2,19 \pm 0,29$
$\leq 50 \mu\text{m}$	$2,55 \pm 0,20$
$\leq 36 \mu\text{m}$	$2,41 \pm 0,26$

Os valores de absorvância da Tabela 5, com limite de confiança de 95%, não apresentaram uma diferença significativa usando tamanhos de partículas ≤ 50 e $\leq 36 \mu\text{m}$. Portanto, o tamanho de partícula de $\leq 50 \mu\text{m}$, por ser mais fácil de pulverizar amostra, foi adotado neste trabalho.

O sinal de fundo nas condições empregadas neste trabalho, e com o programa de temperatura apresentado na Tabela 2, foi abaixo de 0,4 (leitura em absorvância) para todas as amostras certificadas e massas investigadas, e pode facilmente ser corrigido pelo corretor contínuo de fundo com lâmpada de arco de deutério.

O tempo de vida do tubo tratado com modificador permanente não foi determinado neste trabalho, visto que ele sempre excedeu ao tempo de vida das plataformas SS. As plataformas não tiveram que ser tratadas novamente, independentemente do modificador usado.

3.3.3 Modificadores químicos permanentes para soluções aquosas

O uso de amostras certificadas sólidas para a calibração tem várias desvantagens em relação ao custo, à simplicidade e à precisão, em comparação com a possibilidade de se usar padrões aquosos para a calibração. A primeira tentativa de usar os mesmos modificadores permanentes para estabilizar o Hg em soluções aquosas falhou completamente, como pode ser visto na Figura 12.

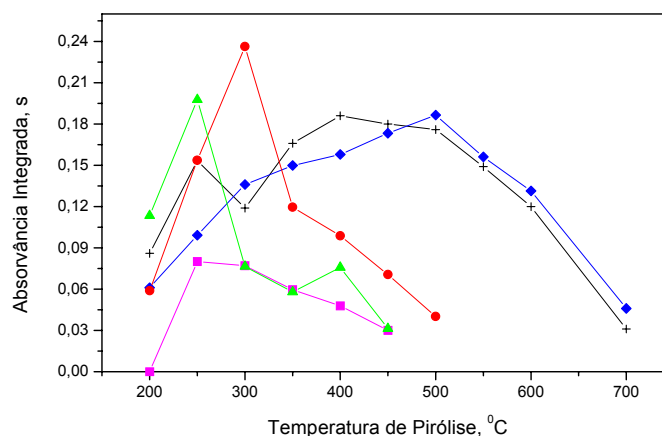


Figura 12. Curvas de pirólise para a determinação de Hg em solução aquosa com 5% v/v HNO₃, usando (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) Ru como modificadores permanentes e (—+—) Pd-Mg como modificador em solução.

O paládio como modificador permanente exibiu claramente a melhor estabilização térmica do Hg em ácido nítrico diluído, sendo o resultado idêntico ao do uso do modificador nitrato de paládio e de magnésio em solução. Ambos modificadores podem estabilizar o Hg a uma temperatura de pirólise de até 500°C. É necessário mencionar que esta é a temperatura da parede do tubo, e que a temperatura da plataforma SS é certamente mais baixa, por causa de sua massa, de seu contato restrito com o tubo de grafite e da passagem do gás. Nenhuma tentativa foi feita para medir a temperatura real da plataforma SS sob essas condições.

Todos os outros modificadores exibiram uma estabilização inferior, com rutênio apresentando o pior desempenho. Ainda que os dados da Figura 12 mostrem o paládio tendo o efeito estabilizador mais satisfatório, deve-se observar que o valor da massa característica foi duas vezes maior do que o obtido para as amostras sólidas, indicando que parte do Hg foi perdido, provavelmente durante a etapa de pirólise.

O fato de que a absorvância integrada para o Hg tenha aumentado com o aumento da temperatura de pirólise para todos os modificadores (Figura 12), pode significar que a estabilização produzida por todos os modificadores permanentes aumentou com a temperatura. Se esta relação for extrapolada para temperaturas mais baixas, pode-se concluir que esses modificadores têm pouca capacidade de estabilização para Hg em solução de ácido nítrico diluído durante a etapa da pirólise.

Maia *et al.*¹⁰⁷ não tiveram sucesso na estabilização do mercúrio em solução aquosa pela adição de ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio, e por isso essa condição não foi estudada. Em uma outra tentativa, a adição de ditizona foi investigada. Este quelato tem sido usado para a complexação do Hg,¹¹⁰⁻¹¹³ e poderia resultar também na sua estabilização no forno de grafite. No entanto, como pode ser visto na Figura 13, talvez exceto a combinação com rutênio, esta adição não tem um efeito de estabilização real sobre o Hg.

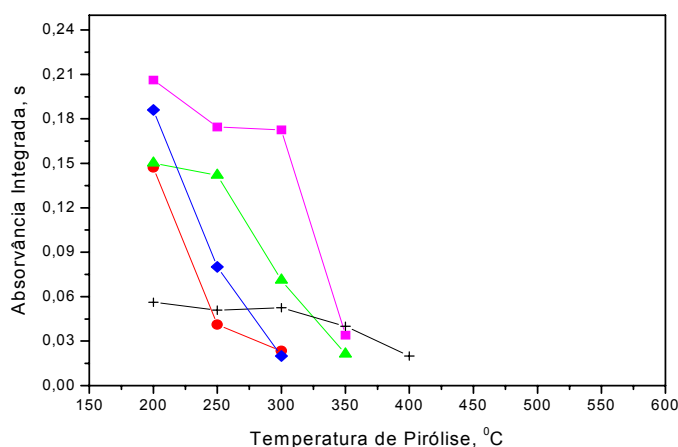


Figura 13. Curvas de pirólise para a determinação de Hg em solução aquosa com a adição de ditizona usando (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) como modificadores permanentes e (—+—) Pd-Mg como modificador em solução.

É interessante observar que a ditizona teve um efeito prejudicial quando aplicada junto com nitratos de paládio e magnésio em solução. Aparentemente, a ditizona inibe completamente a capacidade de estabilização do paládio sobre o Hg, particularmente para paládio em solução, mas acima de uma temperatura de pirólise de 200°C ela também interfere com paládio como um modificador permanente. A aplicação de uma alta massa de ditizona, além de 0,2 µg usada aqui, não tem efeito, exceto pela produção de um fundo excessivamente alto, que não pode ser corrigido com o sistema de correção de fundo usado.

A solução encontrada foi a adição de permanganato de potássio às soluções aquosas, que é uma prática comum em CV AAS, e tem sido usado por López-Garcia *et al.*¹⁰⁵ juntamente com nitrato de prata, como um modificador em GF AAS. Com este agente oxidante, juntamente com alguns dos modificadores permanentes, ou até mesmo sem modificador, as soluções aquosas de calibração foram estabilizadas a uma temperatura de no mínimo de 400°C, como mostrado na Figura 14.

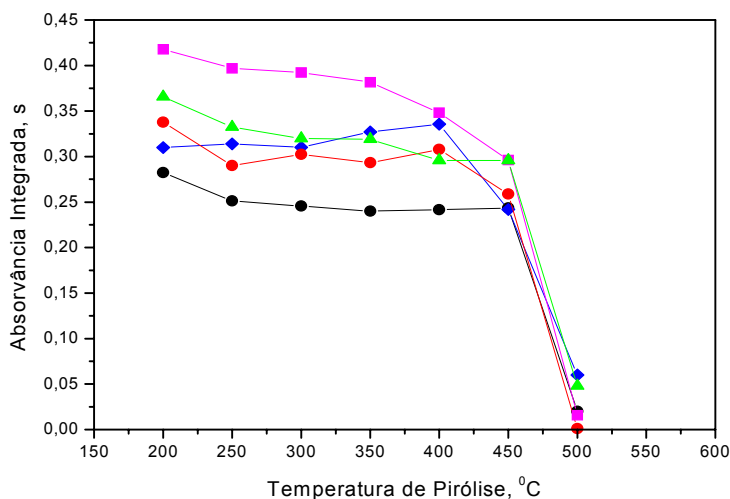


Figura 14. Curvas de pirólise para a determinação de Hg em solução aquosa com a adição de 30 g L⁻¹ KMnO₄ usando (—●—) Ir, (—◆—) Pd, (—▲—) Rh, (—■—) Ru como modificadores permanentes e (—●—) sem modificador.

Ao mesmo tempo, o sinal de absorvância integrada para Hg aumentou por um fator de dois, quando comparado com as soluções de ácido nítrico sem permanganato. O uso de dicromato,¹¹⁴⁻¹¹⁶ o qual é outro agente estabilizador frequentemente usado para Hg, será futuramente investigado, para comprovar o mecanismo de estabilização de Hg em solução aquosa por reações de oxi-redução.

3.3.4 Dados da massa característica

A Tabela 6 compara os valores da massa característica obtidos para soluções aquosas de Hg na presença de diferentes modificadores e agentes estabilizadores investigados.

Tabela 6. Massas características (pg) obtidas para Hg 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em solução aquosa, usando diferentes agentes estabilizantes e modificadores permanentes. A temperatura de pirólise usada é dada entre parênteses.

Modificador	HNO₃ (5% v/v)	Ditizona (250 °C)	KMnO₄ (300 °C)
Sem modificador	-	-	72
Pd/Mg	98 (400 °C)	352	-
Ir	75 (300 °C)	440	58
Pd	94 (500 °C)	235	52
Rh	89 (250 °C)	126	55
Ru	220 (250 °C)	101	45

O efeito estabilizador do permanganato de potássio também explica o mecanismo da perda de Hg da solução de ácido nítrico diluído. Como o permanganato de potássio é um forte agente oxidante, ele previne a redução do Hg (II) para Hg elementar, um processo que é bem estabelecido na literatura. Conseqüentemente, toda baixa sensibilidade encontrada para os padrões de Hg (ex.: em ácido nítrico diluído) foi devida à redução de íons Hg para metal, provavelmente pelo grafite da plataforma, e à sua perda, mais provável já na etapa de secagem, juntamente com a saída do vapor de água. Isto significa que nenhum dos modificadores permanentes, nem o nitrato de paládio e magnésio adicionados à solução, foram capazes de estabilizar a redução do Hg na etapa da secagem. Este mecanismo de perda já foi proposto por Maia,¹⁰⁷ e parece se confirmar pelos resultados obtidos aqui.

Embora esta perda sistemática de Hg da solução aquosa, até mesmo na presença de modificador, não tenha sido relatada na literatura até o momento, torna-se muito óbvia quando os valores de massa característica publicados são comparados. Mesmo que os valores da massa característica dependam das dimensões do atomizador usado, a maioria dos tubos de grafite modernos tem dimensões similares e os dados podem ser comparados.

Vários pesquisadores relataram boa concordância para uma massa característica de aproximadamente 110 pg para Hg usando modificadores baseados em paládio,^{87,94,98,100,101} que também é o valor encontrado neste trabalho, bem como nos trabalhos anteriores para soluções aquosas.¹⁰⁷ Em contraste, López-García *et al.*¹⁰⁵ relataram uma massa característica de 61 pg na presença de permanganato de potássio e nitrato de prata como modificador, que concorda muito bem com os valores obtidos na Tabela 6 sob condições similares, bem como com os valores encontrados para as amostras sólidas na Tabela 4, e 64 pg obtidos por Maia *et al.*¹⁰⁷ para amostras de carvão.

Todos esses valores estão em boa concordância com o valor teórico de 69 pg calculado através de propriedades espectroscópicas básicas por L'vov.¹¹⁷ Uma massa característica similar de 59 pg também foi relatada por Zhang *et al.*¹⁰¹, quando usaram um modificador que é uma mistura de $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6 + (\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + \text{ácido cítrico}$, uma situação não investigada aqui.

3.3.5 Resultados analíticos e parâmetros de mérito

Os resultados obtidos para as amostras ambientais certificadas investigadas usando o paládio como modificador permanente e calibração com padrões aquosos, estabilizados com permanganato de potássio, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados (mg kg^{-1}) obtidos para Hg em amostras ambientais certificadas, usando SS-GF AAS, Pd como modificador permanente, e calibração com padrões aquosos, estabilizados com $30 \text{ g L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ ($n = 3$).

Material certificado	Valor certificado	Valor obtido	RSD %
Buffalo River sediment	$1,47 \pm 0,07$	$1,40 \pm 0,31$	22
PACS-2 Marine Sediment	$3,04 \pm 0,20$	$3,10 \pm 0,73$	23
Sewage Sludge of Industrial Origin	$8,62 \pm 0,33$	$9,8 \pm 0,15$	1
RS-3 River Sediment	$10,3 \pm 0,14$	$10,7 \pm 0,48$	4
City Waste Incineration Ash	$31,4 \pm 1,1$	$32,4 \pm 2,3$	7

Embora o resultado para CRM 146 *Sewage Sludge of Industrial Origin* esteja fora do intervalo de confiança de 95 % do valor certificado, os resultados em geral são plenamente satisfatórios, considerando a variedade relativamente grande de amostras que foram investigadas, e o fato de que soluções aquosas foram usadas para a calibração. Uma determinação típica, incluindo pesagem e introdução da amostra no forno de grafite, leva em torno de 3 minutos. Até mesmo com uma alta variação dos resultados, tipicamente associados com a análise de amostras sólidas, o limite de detecção de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, baseado na reposta de “massa zero” de dez leituras repetitivas de uma plataforma SS vazia,¹¹⁸⁻¹²⁰ é mais do que suficiente para o propósito de monitoramento de rotina.

3.4 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um procedimento para a determinação de Hg em amostras de cinzas, esgoto e sedimento, baseado na análise direta de sólidos e calibração com padrões aquosos usando paládio como um modificador permanente. O permanganato de potássio foi adicionado às soluções aquosas para a estabilização do Hg. O método proposto cumpre as exigências de um procedimento rápido, apropriado à rotina intesa, para uma determinação confiável de Hg em uma ampla variedade de amostras ambientais. Esse método não necessita de preparação de amostra exceto a secagem e a moagem para a homogeneização, que também seria necessária se a digestão convencional da amostra fosse executada. Isto, e o fato de que não se adicionam reagentes contribuem para a exatidão dos resultados. O tempo necessário para uma única determinação, incluindo o processo de pesagem, é de aproximadamente 3 minutos, significando que 6-7 amostras por hora podem ser analisadas se três replicatas são medidas, como foi feito neste trabalho. O limite de detecção de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ é suficiente para o propósito de rotina.

CAPÍTULO 4

INVESTIGAÇÃO 2:

Determinação de Hg e Tl em amostras ambientais certificadas usando ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão, permanganato como modificador e calibração com padrões aquosos

4. DETERMINAÇÃO DE Hg E TI EM AMOSTRAS AMBIENTAIS CERTIFICADAS USANDO ETV-ICP-MS COM AMOSTRAGEM POR SUSPENSÃO, PERMANGANATO COMO MODIFICADOR E CALIBRAÇÃO COM PADRÕES AQUOSOS

4.1 INTRODUÇÃO

A determinação de elementos voláteis, particularmente mercúrio, usando ETV como técnica de introdução da amostra é difícil, devido à possível perda do analito durante as etapas de secagem e pirólise. Foi relatado, recentemente, usando a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) que 50% do mercúrio é perdido já na etapa de secagem das soluções aquosas, até mesmo na presença de modificadores, tal como o paládio.¹²¹ O permanganato de potássio mostrou ser um bom modificador para mercúrio, devido ao seu efeito estabilizante, já que é um forte agente oxidante e previne a redução do Hg^{2+} para mercúrio elementar.¹²¹ O tálio é mais estável, mas perdas significativas foram observadas na presença de cloreto em temperaturas próximas de 400°C, que não puderam ser prevenidas pelo uso de diferentes modificadores.^{122,123} Contudo, o uso de modificadores tem se tornado uma prática comum, e é indispensável na determinação de elementos voláteis em ETV-ICP-MS.

Existem algumas publicações que relatam o uso de modificadores na atomização/vaporização eletrotérmica, para estabilizar o mercúrio, que exibe uma volatilidade extraordinariamente alta. López-Garcia *et al.*¹²⁴ determinaram mercúrio em suspensões de solo e sedimentos por GF AAS aplicando nitrato de prata e permanganato de potássio como modificadores, e usando um programa de temperatura rápido, sem a etapa da pirólise. Bermejo-Barrera *et al.*^{125,126} determinaram mercúrio em suspensões de sedimentos por GF AAS, usando paládio como modificador; no entanto, a temperatura de pirólise foi de 200°C. Vanhaecke *et al.*¹²⁷ determinaram mercúrio em esgoto usando a amostragem sólida com ETV-ICP-MS, sem secagem e pirólise, e sem modificador, usando uma temperatura de vaporização de 700°C. Liao e Jang¹²⁸ determinaram cádmio, chumbo e mercúrio em cinza de carvão usando a amostragem por suspensão e diluição isotópica (ID) ETV-ICP-MS, e ainda a tioacetamida como modificador. Matousek *et al.*¹²⁹ estudaram o ouro e paládio/irídio como modificadores permanentes para a captura do mercúrio na determinação em ETV-ICP-MS. Chang e Jiang,¹³⁰ estudaram ouro, níquel,

paládio, platina, ródio e zircônio como modificadores e escolheram a platina em solução para a determinação de Hg e Bi em água do mar por geração de vapor ETV-ICP-MS.

Existem poucas publicações sobre o uso de modificadores para a determinação de tálio. Entre elas, Brennfleck *et al.*¹³¹ estudaram a formação de oxigênio quimiossorvido na superfície do tubo de grafite pela adição de oxigênio, com a finalidade de alcançar temperaturas de pirólise mais altas para a determinação de tálio por GF AAS. Villar *et al.*¹³² determinaram tálio em amostras de solo, sedimento e cinzas por GF AAS usando Pd como modificador e carreador. Maia *et al.*¹²³ determinaram tálio em suspensões de sedimentos por ID-ETV-ICP-MS, usando paládio como modificador e carreador. Vale *et al.*¹³³ investigaram o nitrato de amônio sozinho e em combinação com os metais do grupo da platina como modificadores para a determinação de tálio em sedimento usando GF AAS com correção de fundo baseado no efeito Zeeman, e Welz *et al.*¹³⁴ investigaram os mesmos modificadores usando uma fonte contínua de alta resolução GF AAS. Lu e Jiang¹³⁵ estudaram alguns ácidos orgânicos como modificadores na determinação de zinco, cádmio, tálio e chumbo em suspensões de solos por ETV-ICP-MS.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Instrumentação

Um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado da PerkinElmer Sciex ELAN 6000 (Thornhill, Toronto, Canadá) com um forno de grafite PerkinElmer HGA 600 MS e um amostrador automático AS-60, foi usado para todas as medidas. Foi usado argônio com 99,996% de pureza (White Martins, São Paulo, Brasil). A otimização do instrumento foi realizada usando a nebulização pneumática, exceto para a vazão do gás carreador. Durante a vaporização, a vazão do gás interno do forno (fixada em 100 mL min⁻¹) foi conduzida em direção ao plasma junto com a vazão do gás carreador, otimizada em 1.1 mL min⁻¹. As condições instrumentais são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros operacionais do espectrômetro

RF Power	1000 W
Vazão do gás:	
Principal	15 L min ⁻¹
Intermediário	1,2 L min ⁻¹
Carreador	1,2 L min ⁻¹
Cones amostrador e <i>skimmer</i>	Pt
Medida do sinal	Área do pico
Resolução	0,7 u (10% da altura do pico)
<i>Sweepes</i> por leitura	1
<i>Dwell time</i>	25
Leituras por replicata	125
<i>Auto lens</i>	On

Foram usados tubos de grafites pirolíticos (PerkinElmer B009-1504). As intensidades dos isótopos ²⁰⁵Tl e ²⁰²Hg foram medidas. O programa de temperatura do vaporizador eletrotérmico é apresentado na Tabela 9. Em todas as medidas, um volume de 20 µL da solução de calibração e da amostra em suspensão foi pipetado para dentro do tubo.

Tabela 9. Programa de temperatura do ETV

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo de permanência, s	Vazão do gás, mL min ⁻¹
Limpeza	2600	5	2	300
Resfriamento	20	5	5	300
Secagem	90	5	15	300
Secagem	120	5	15	300
Pirólise	300 (Hg), 500 (Tl)	5	35	300
Resfriamento	20	2	10	300
Vaporização ^a	1000	1	15	100
Resfriamento	20	2	10	300

^a Leitura nesta etapa

4.2.2 Reagentes e amostras

Todos os reagentes foram de grau analítico. A água (resistividade de 18,2 MΩ cm) foi deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Ácidos nítrico (Carlo Erba, Milão, Itália, nº 408015) e fluorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha, nº 334) foram purificados pela destilação dupla em destilador de quartzo (Küner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha,) com aquecimento abaixo do ponto de ebulição.

A solução padrão de rutênio (1000 mg L^{-1}) usada foi da Fluka (Buchs, Suíça). Soluções padrão estoque (1000 mg L^{-1}) de mercúrio e tálio foram preparadas a partir de reagentes de alta pureza da Spex (Edison, NJ, USA) PLK20-Hg (HgO) e PLK10-TiNO₃, pela dissolução em ácido nítrico 2% v/v. As soluções de calibração foram preparadas por uma série de diluições da solução padrão estoque com ácido nítrico 5% v/v e ácido fluorídrico 1% v/v.

Para a estabilização com permanganato de potássio, uma solução de KMnO₄ (Merck) foi adicionada às soluções de calibração e amostras, e diluídas para uma concentração final de 30 g L^{-1} . Para investigar o efeito do KMnO₄, foram comparados, individualmente, os efeitos do potássio e manganês, com volumes apropriados da solução estoque de KBr e Mn(NO₃)₂·4H₂O (Merck), para uma concentração final de $7,42 \text{ g L}^{-1}$ de K e $10,42 \text{ g L}^{-1}$ de Mn, respectivamente, e foram adicionados às soluções de calibração e amostras.

Os seguintes materiais de referência certificados foram investigados: MESS-2 e PACS-2 *Marine Sediments* (National Research Council, Canadá, Ottawa, Ontário), SRM 2704 *Buffalo River Sediment* e SRM 1646a *Estuarine Sediment* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD), BCR CRM 176 *City Waste Incineration Ash*, CRM 144 R *Sewage Sludge from Domestic Origin* e CRM 146 R *Sewage Sludge from Industrial Origin* (Community Bureau of Reference, Bruxelas, Bélgica) e RS-3 *River Sediment*, de um teste *round robin*.¹⁰⁹

4.2.3 Modificador permanente

O tratamento do tubo de grafite com Ru foi realizado utilizando 25 injeções de 40 µL de uma solução de Ru (500 mg L^{-1}) e, a cada injeção, o programa de temperatura foi executado, obtendo no final uma massa de 500 µg de Ru. O programa de temperatura foi o mesmo utilizado em GF AAS no capítulo anterior (Tabela 3).

4.2.4 Preparo da suspensão

As amostras foram pulverizadas em um gral de ágata e passadas em um peneira de poliéster de $\leq 50 \mu\text{m}$. As suspensões foram preparadas pela mistura de uma alíquota previamente pesada, contendo aproximadamente 250 mg da amostra, com 2,5 mL de ácido nítrico 65% m/v, 0,5 mL de ácido fluorídrico 40% m/v, diluindo-se com água para obter um volume final de 30 mL. Em seguida, as suspensões foram levadas para um banho ultrassônico durante 30 minutos. Então, as suspensões foram deixadas em repouso por 40 horas antes de serem medidas e, só depois desse período, é que o permanganato de potássio foi adicionado, obtendo uma concentração final de 30 g L^{-1} .

O mesmo foi feito para a adição de K ($7,42 \text{ g L}^{-1}$) e Mn ($10,42 \text{ g L}^{-1}$) nas suspensões. O volume final de 50 mL foi completado com água. Desta maneira, a concentração de sólidos na suspensão foi de, aproximadamente, 5 mg L^{-1} em ácido nítrico 5% v/v de e ácido fluorídrico 1% v/v.

As suspensões foram manualmente agitadas e despejadas nos copos do amostrador automático, onde elas foram homogeneizadas passando um fluxo de gás argônio, antes de pipetar 20 μL da suspensão dentro do forno de grafite.

4.2.5 Calibração

As curvas de calibração foram estabelecidas com soluções aquosas contendo 5% de ácido nítrico e 1% de ácido fluorídrico, e, como modificador químico e carreador, foi adicionado o permanganato de potássio a uma concentração final de 30 g L^{-1} .

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma suspensão do material de referência certificado SRM 2704 Buffalo River, preparada como descrito na parte experimental, foi usada para a otimização do programa de temperatura do forno do ETV e para a seleção do modificador.

4.3.1 Programa de temperatura do ETV

A Figura 15 apresenta as curvas de pirólise para mercúrio e tálio na suspensão de sedimento e na solução aquosa, contendo aproximadamente as mesmas concentrações dos analitos ($7,35 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg e $5,30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl) e as mesmas concentrações dos ácidos contidos nas suspensões.

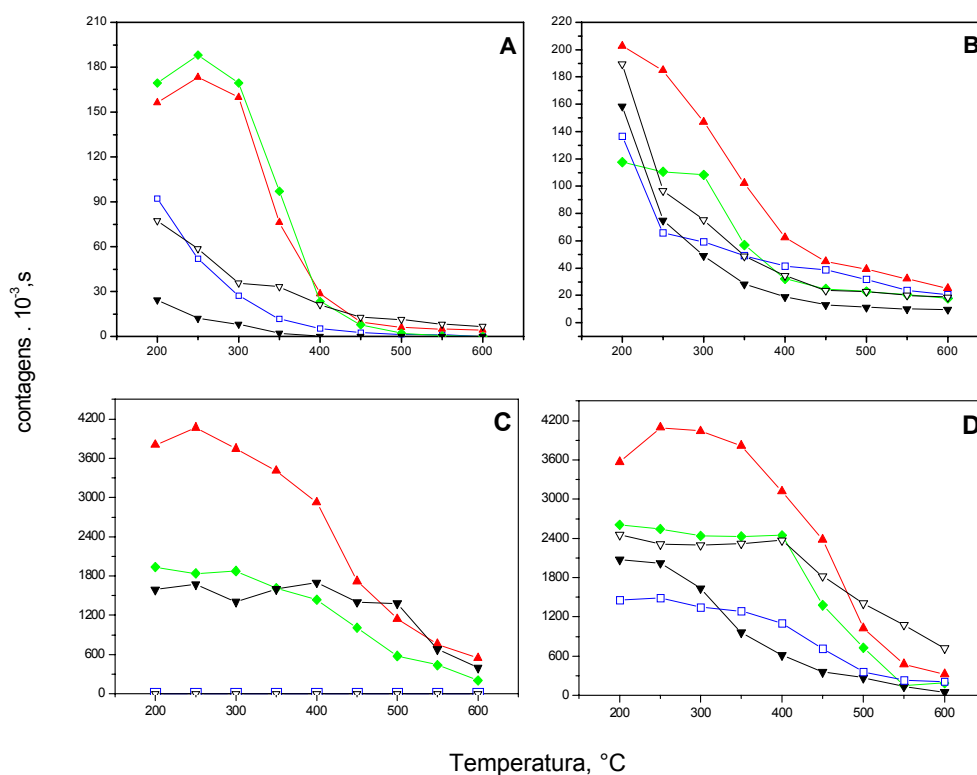


Figura 15. Curvas de pirólise para Hg e Tl em uma suspensão de sedimento *Buffalo River* (5 mg mL^{-1}) e uma solução aquosa de concentração equivalente: A: Hg em solução aquosa; B: Hg em suspensão; C: Tl em solução aquosa e D: Tl em suspensão: □ - sem modificador; ▼ - com 0,0742 mg K; ▽ - com 0,2084 mg Mn; ▲ - com 0,6 mg KMnO_4 ; ◆ - com 0,6 mg KMnO_4 em um tubo tratado com Ru. A temperatura de vaporização foi de 900°C .

As curvas foram obtidas sem modificador, com KMnO_4 , com K, com Mn, e com Ru como modificador permanente mais o KMnO_4 em solução. Este estudo comparativo foi realizado para verificar se o efeito estabilizador observado e o aumento da sensibilidade foram devidos ao poder oxidante do KMnO_4 ou a um efeito de carreador físico do K e/ou Mn. Para a otimização da temperatura de pirólise, a temperatura de vaporização foi fixada em 900°C .

Como pode ser visto na Figura 15A, as intensidades do sinal para Hg na solução aquosa sem modificador, com K e Mn como modificadores/carreadores, foram baixas e diminuíram rapidamente a temperaturas de pirólise maiores que 200°C. Em contraste, as intensidades do sinal com KMnO_4 na solução como um modificador/carreador em um tubo não tratado, bem como no tubo tratado com Ru como um modificador permanente, foram muito maiores, permitindo ao mesmo tempo uma temperatura de pirólise até 300°C.

Isto claramente indica que a função predominante do KMnO_4 é estabilizar o Hg em solução aquosa devido ao seu poder oxidante, e prevenir perdas já no estágio de secagem, como foi observado no trabalho anterior usando GF AAS.¹²¹ É difícil avaliar a extensão de como o KMnO_4 pode também atuar como carreador, já que a concentração equivalente de Mn não apresentou um efeito significativo, e o K, na verdade, diminuiu o sinal do Hg. O fato de que as duas curvas de pirólise com KMnO_4 foram idênticas, no tubo não tratado e no tubo com Ru como modificador permanente, indica que o Ru não atua como um carreador e tem pouca força de estabilização para Hg sob essas condições, que está novamente de acordo com as observações anteriores realizadas na GF AAS.

Para Hg na suspensão (Figura 15B), as curvas de pirólise sem modificador, com K e com Mn foram similares às curvas com solução aquosa (Figura 14A), mas as intensidades das suspensões foram maiores, podendo indicar que componentes da suspensão atuam como carreadores físicos, e/ou estabilizam o mercúrio pelo menos no estágio da secagem, como foi observado em GF AAS.

Na presença de KMnO_4 a sensibilidade aumentou levemente, particularmente quando comparado com a suspensão na presença de Mn. No entanto, o Hg foi claramente estabilizado em temperaturas de pirólise maiores, embora a curva tenha uma forma um tanto diferente.

A parte surpreendente foi que sensibilidades muito menores foram obtidas com KMnO_4 para o tubo tratado com Ru do que para o tubo não tratado, um fenômeno que é difícil explicar. Talvez o modificador Ru esteja retendo alguns componentes da matriz que serviam como carreadores na ausência deste modificador, ou o KMnO_4 está reagindo com Ru e o grafite e volatilizando material suficiente (por exemplo K) para suprimir o sinal do analito.

Porém, o Ru não é significativamente volatilizado à temperatura de vaporização de 1000°C, visto que as intensidades do sinal de Ru, usando um novo tubo tratado, sem pipetar solução (tubo seco), foram apenas de 15.000 contagens. Contudo, as intensidades

do sinal de Ru aumentam com a temperatura de vaporização ($> 2 \cdot 10^6$ contagens a 1200°C). Isto indica que Ru não pode atuar como carreador a 1000°C .

Para o tálio em solução aquosa, sem modificador e na presença de Mn, foram obtidas intensidades muito baixas do sinal para toda a faixa de temperatura de pirólise investigada de $200\text{--}600^\circ\text{C}$ (Figura 15C), ao passo que intensidades razoáveis do sinal foram obtidas para a suspensão sob as mesmas condições (Figura 15D). Isto pode ser apenas devido ao fenômeno de transporte, tendo em vista que experimentos com GF AAS mostraram que o tálio não é volatilizado da solução aquosa até 800°C , até mesmo na ausência de modificador.¹³³

A ausência de sinal para tálio em ICP-MS, portanto, pode apenas significar que o tálio não foi transportado para o ICP-MS, e que o Mn na forma de nitrato não atua como um carreador sob as condições escolhidas, com uma vaporização de 900°C . Em contraste, o brometo de potássio aparentemente atua como carreador para tálio em solução aquosa, já que foi obtida uma sensibilidade muito maior quando comparada à suspensão sem modificador ou com Mn (Figura 15D). Em todos os casos, as intensidades do sinal para tálio foram muito maiores na suspensão do que na solução aquosa, confirmando o efeito carreador físico dos componentes da suspensão.

Para a solução aquosa e para a suspensão, a maior sensibilidade para tálio foi obtida na presença de KMnO_4 , e as curvas de pirólise foram similares. No entanto, as intensidades do sinal no tubo não tratado foram muito maiores do que aquelas obtidas com tubo tratado com Ru. Como a diferença entre as duas curvas é apenas o tratamento da superfície do tubo com Ru, a única explicação razoável para este fenômeno é uma alta estabilização do tálio pelo modificador Ru, resultando em uma liberação incompleta e/ou retardada do analito. Este efeito de alta estabilização dos analitos por modificadores permanentes tem sido relatado em GF AAS,¹³⁶ e ele pode ser agravado no ICP-MS pelos problemas de transporte se o carreador é vaporizado antes do analito. Uma outra possibilidade poderia ser uma supressão do sinal pelo K co-volatilizado na presença de Ru, como discutido anteriormente para Hg.

Concluindo, o KMnO_4 foi o melhor modificador e carreador para a determinação de mercúrio e tálio nas suspensões, usando calibração com soluções aquosas, já que ele estabiliza os dois analitos, permitindo temperaturas de pirólise maiores, e igualando as sensibilidades dos analitos na solução e na suspensão. Aparentemente, o KMnO_4 estabiliza os analitos na solução devido ao seu forte poder oxidante, evitando perdas do analito durante as etapas de secagem e pirólise. Além do mais, este efeito parece ser mais

eficiente do que o efeito de carreador físico, já que K e Mn não melhoram significativamente o transporte desses analitos do vaporizador para o plasma.

As curvas de temperatura de vaporização para Hg e Tl na solução aquosa e na suspensão, usando KMnO_4 como um modificador, foram obtidas usando-se 300°C como uma temperatura de pirólise de compromisso. Para ambos analitos na suspensão, as intensidades do sinal aumentaram com a temperatura de vaporização até 1000°C e diminuíram levemente após esta temperatura. Por esta razão, a temperatura de vaporização de 1000°C foi escolhida para os experimentos seguintes.

4.3.2 Tempo de repouso

Foram estudados dois tempos de repouso após o preparo das suspensões: 15 h e 40 h. As curvas de pirólise obtidas são apresentadas na Figura 16. Após 40 h, as intensidades do sinal de ambos analitos foram muito maiores do que 15 h após o preparo das suspensões. Também é óbvio que as curvas para 40 h de tempo de repouso são muito similares às curvas para soluções aquosas. Isto pode ser uma evidência de que os analitos foram quantitativamente extraídos das partículas da amostra para a fase aquosa contendo ácido nítrico e ácido fluorídrico. Estudos anteriores mostraram uma extração aproximadamente quantitativa de Hg nas suspensões de carvão para a fase aquosa dentro de 48 h usando ácido nítrico 1 mol L^{-1} .¹³⁷

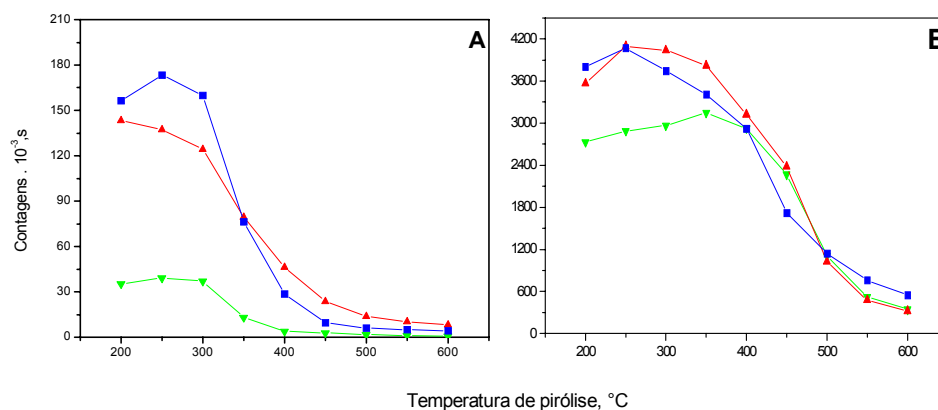


Figura 16. Curvas de pirólise para Hg (A) e Tl (B) da suspensão de *Buffalo River* (5 mg mL^{-1}): -▼- 15 horas; -▲- 40 horas após a preparação da suspensão, e -■- solução aquosa de concentração equivalente; todas as soluções com $0,6 \text{ mg KMnO}_4$. A temperatura de vaporização foi de 1000°C .

4.3.2 Resultados analíticos e parâmetros de mérito

A determinação de Hg e Tl em materiais de referência certificados foi inicialmente realizada com calibração aquosa contendo 30 g L^{-1} de KMnO_4 , usando 300°C para a pirólise e 1000°C para a vaporização. Para o Hg, como apresentado na Tabela 10, as concentrações medidas estiveram em concordância com todas as amostras estudadas, dentro do intervalo de confiança de 95% dos valores certificados.

Para o Tl, no entanto, as concentrações medidas foram significativamente maiores do que os valores certificados sob essas condições, e não são mostradas aqui. Quando a temperatura de pirólise foi aumentada para 500°C e o Tl foi determinado separadamente do Hg, as concentrações encontradas para Tl estiveram em concordância com os valores certificados, como pode ser visto na Tabela 10.

Provavelmente, componentes da matriz na suspensão não são removidos eficientemente a 300°C , e afetam o sinal do Tl, pois são vaporizados juntamente com o analito, aumentando a eficiência de transporte. Este efeito foi evitado usando-se uma temperatura de 500°C . Como mostrado nas curvas de pirólise na Figura 15C e 15D, a sensibilidade para o Tl a uma temperatura de pirólise de 300°C foi maior na suspensão do que na solução aquosa. No entanto, foi obtida aproximadamente a mesma sensibilidade para uma pirólise de 500°C .

Para essas condições, os coeficientes de correlação das curvas de calibração, r^2 , foram 0,9999 para Hg e 0,9934 para Tl, dentro da faixa de calibração investigada ($0,1\text{-}200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Hg e $1\text{-}15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Tl). O limite de detecção (LOD) foi calculado como a concentração do analito correspondente a três vezes o desvio padrão para dez medidas do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração. O LOD obtido foi de $0,18 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para Hg e $0,07 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para Tl.

Obviamente, quando o procedimento proposto é aplicado a amostras reais, regras definidas para amostragem e preparação de amostra têm de ser seguidas, assegurando uma amostra final representativa e homogênea, sem contaminação ou perda do analito. Por outro lado, tem de se ter em mente na análise de amostras ambientais, tais como sedimentos, que a falta natural de homogeneidade do material, e a própria amostragem, geralmente contribui muito mais com a incerteza dos resultados do que o procedimento analítico.

Tabela 10. Concentrações obtidas, em $\mu\text{g g}^{-1}$, para Hg e Tl em materiais de referência certificados; média e desvio padrão, $n = 3$

Amostra	Hg^a	Tl^b
MESS-2		
Certificado	$0,092 \pm 0,009$	$0,98^c$
Determinado	< LOD	$1,04 \pm 0,09$
RSD%	-	16
PACS-2		
Certificado	$3,04 \pm 0,20$	$0,6^c$
Determinado	$3,25 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,01$
RSD%	2	3
BCR 176		
Certificado	$31,4 \pm 1,1$	$2,85 \pm 0,19$
Determinado	$31,7 \pm 2,9$	$2,77 \pm 0,02$
RSD%	9	1
SRM 2704		
Certificado	$1,47 \pm 0,07$	$1,06 \pm 0,07$
Determinado	$1,60 \pm 0,11$	$1,05 \pm 0,09$
RSD%	7	16
SRM 1646a		
Certificado	$0,04^c$	$< 0,5^c$
Determinado	< LOD	$0,48 \pm 0,03$
RSD%	-	13
RS-3^d		
Certificado	$10,34 \pm 0,14$	$0,68 \pm 0,10$
Determinado	$10,64 \pm 0,75$	$0,75 \pm 0,05$
RSD%	7	12
CRM 146 R		
Certificado	$8,62 \pm 0,33$	-
Determinado	$8,47 \pm 0,35$	< LOD
RSD%	4	-
CRM 144 R		
Certificado	$3,14 \pm 0,23$	< LOD
Determinado	$2,87 \pm 0,59$	-
RSD%	21	-

^aTemperatura de pirólise 300°C. ^bTemperatura de pirólise 500°C. ^cValor informado. ^dRS-3 sedimento de rio de um *roubin test*.¹²⁹

4.4 CONCLUSÕES

Foi proposto um método para a determinação de Hg e Tl em amostras ambientais por ETV-ICP-MS usando amostragem por suspensão e calibração aquosa.

A determinação tornou-se possível pela adição de KMnO_4 aos padrões aquosos e suspensões, com a função de estabilizar os analitos. O modificador provou ser muito vantajoso, já que é um reagente facilmente disponível e barato, e tem mostrado ser muito eficiente.

Este método de preparação de amostra evita o consumo de tempo requerido no procedimento de digestão da amostra, que, no mínimo no caso do Hg, sabe-se que é responsável pela maioria dos resultados errôneos. O método é flexível, já que a concentração da suspensão pode ser facilmente variada, simples e rápido, com baixos limites de detecção e boa precisão.

Provavelmente, o mesmo procedimento pode ser aplicado para a determinação desses analitos em outros materiais ambientais. Acredita-se que, devido às propriedades muito singulares dos analitos estudados, e também devido à importância ambiental, justifica-se o uso de uma técnica multi-elementar para determinações individuais.

CAPÍTULO 5

INVESTIGAÇÃO 3:

**Desenvolvimento de método para a determinação de Tl em carvão
usando amostragem sólida e espectrometria absorção atômica de alta
resolução com fonte contínua**

5. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE TI EM CARVÃO USANDO AMOSTRAGEM SÓLIDA E ESPECTROMETRIA ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

5.1 INTRODUÇÃO

Com uma fração estimada de aproximadamente 10^{-5} % na crosta superior da Terra, o tálio é um dos elementos raros, com uma abundância comparável a do mercúrio ou iodo.¹³⁸ No ambiente natural, o tálio (I) está amplamente disperso como um substituinte isomórfico para K^+ em micas e feldspatos, e pode ser encontrado em argilas, solos e granitos. O sulfeto de tálio é encontrado em quantidades variáveis em pirita, galena e outros minerais de sulfeto e também em carvão mineral.¹³⁹

A principal fonte antropogênica do tálio são as emissões de processos industriais, tais como fundição de sulfetos de zinco e chumbo e queima de carvão.¹⁴⁰ Calcula-se que 1.100 toneladas por ano de tálio são emitidas para a atmosfera em todo mundo, devido ao processo da queima de carvão,¹⁴¹ apontando para a necessidade de um controle de rotina deste elemento no carvão. Infelizmente, existem poucos materiais certificados para carvão e estes ainda não apresentam o valor certificado para tálio, tornando difícil a validação dos métodos para a sua determinação.¹⁴²

O tálio e muitos dos seus compostos exibem uma toxicidade relativamente alta. Poucos miligramas podem causar intoxicações crônicas severas, resultando, por exemplo, em perda de cabelo, distúrbio nervoso, visão prejudicada, e retardo no crescimento. O problema de contaminação tem diminuído depois de se proibir, na década de 1970, o uso de compostos de tálio em veneno de ratos e inseticidas. O uso de acetato de tálio como cosmético para depilação, bem como o seu uso terapêutico no tratamento de infecções causadas por fungos, tem diminuído, pois o seu uso foi frequentemente acompanhado por várias intoxicações e fatalidades.¹³⁸

O método convencional para transformar o carvão em solução inclui uma alta temperatura de pirólise em um forno, seguido por uma digestão ácida da cinza resultante, usando uma mistura de ácidos fluorídrico, nítrico e sulfúrico.^{143,144} Este procedimento não leva apenas tempo, mas também inclui o risco da perda de elementos traços voláteis, tal como o tálio na etapa de pirólise. Digestão ácida assistida por microondas pode apenas acelerar a segunda parte do processo, mas ainda requer a pirólise prévia do carvão,¹⁴⁵ a

menos que o ácido perclórico seja adicionado ^{146,147} e/ou um longo tempo de aquecimento seja usado. A fusão alcalina com metaborato de lítio também tem sido proposta para transformar o carvão em solução;¹⁴⁸ no entanto, a diluição relativamente alta neste processo e a matriz resultante não são muito adequadas para análise de traços.

A análise direta de amostras sólidas usando a GF AAS tem algumas vantagens sobre a análise de soluções nos casos quando as amostras são difíceis de digerir. Uma delas é a redução significativa do risco de contaminação e perda do analito. Outra vantagem é que o uso de agentes corrosivos e perigosos é evitado, resultando em benefícios econômicos e ambientais e os resultados são obtidos mais rapidamente.¹⁴⁹ Obviamente, a análise direta de sólidos tem algumas limitações e as mais mencionadas são a dificuldade de introdução da amostra, a calibração é mais complexa e a precisão é inferior à da análise de soluções.

Contudo, já existem equipamentos disponíveis que facilitam a introdução da amostra sólida no forno de grafite. A calibração com padrões aquosos pode ser usada na análise de amostras sólidas, quando as condições são escolhidas apropriadamente.^{150,151} O desvio padrão relativo de 5-10%, que é típico para a análise direta de sólidos, é considerado mais aceitável para a análise de amostras naturais, tal como carvão, por causa da sua heterogeneidade, do que um resultado errado provocado pela contaminação ou perda do analito durante o processo de preparação da amostra.

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Instrumentação

Todo o desenvolvimento do trabalho e as determinações finais foram realizados usando um protótipo de espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, construído no ISAS (Berlim, Alemanha). O protótipo é baseado no modelo AAS 6 Vario (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), onde todo o compartimento óptico, incluindo o detector e controles associados, foram removidos e substituídos por um monocromador *double echelle* (DEMON), similar ao sistema descrito por Becker-Ross *et al.*⁶⁶

No comprimento de onda do tálio, 276,787 nm, a resolução por pixel foi de 2,1 pm, e foi usada uma fenda intermediária de 230 μm , tornando possível uma avaliação simultânea de 200 pixels, correspondendo a $\pm 0,2$ nm próximo ao comprimento de onda analítico, no pixel nº 250. A absorção de tálio foi medida usando o pixel central e o pixel

central ± 1 , ou seja, sobre um intervalo espectral de aproximadamente 6 pm. Contudo, apenas os dados obtidos usando o pixel central ± 1 são apresentados neste trabalho, por causa da melhor razão sinal-ruído obtida sob essas condições;

O sistema permite gravar até 500 varreduras subseqüentes com um mínimo de integração de 10 ms por varredura. Uma característica muito importante do software é que todos os dados de uma medida podem ser armazenados no computador, e os parâmetros como a janela de integração e pixels usados para a medida correção de fundo podem ser otimizados após a medida.

Todos os experimentos foram realizados usando tubos de grafite pirolítico para a amostragem sólida (Analytik Jena AG, Part N° 07-8130325), e as amostras foram introduzidas sobre plataformas de amostragem sólida (Analytik Jena AG, Part N° 407-A81.312), usando um par de pinças pré-ajustáveis, que é parte de acessório de amostragem sólida do SSA 5. As amostras sólidas foram pesadas diretamente sobre as plataformas usando uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha). As soluções de calibração e solução de modificador (Pd) foram pipetadas manualmente sobre a plataforma. Em todos os casos, a massa da amostra foi usada para calcular a absorvância integrada normalizada para cada medida (ou seja, absorvância integrada calculada para 1 mg da amostra).

Argônio com uma pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de purga. O programa de temperatura do forno de grafite foi otimizado para a determinação de tálio em carvão e é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de tálio em carvão usando a análise direta de sólidos e HR-CS AAS.

Etapas	Temperatura, °C	Rampa, °C s⁻¹	Tempo de permanência, s	Vazão do gás, L min⁻¹
Secagem ^a	100	10	20	2,0
Secagem	150	30	10	2,0
Pirólise	700	100	30	2,0
Auto Zero	700	100	1	0
Atomização ^b	1700, ^c 1650 ^d , 1600 ^e	2000	7, ^{c,d} 12 ^e	0
Limpeza	2500, ^{c,d,e}	1000	4	2,0

^a Para soluções aquosas e Pd adicionado em solução como modificador químico, esta etapa foi omitida quando as amostras sólidas foram analisadas sem modificador ou com Ru como modificador permanente; ^b sinal de absorvância integrado gravado nesta etapa; ^c sem modificador; ^d Ru como modificador permanente; ^e Pd como modificador químico adicionado em solução (5 µg).

O programa de temperatura para o tratamento da plataforma de amostragem sólida com Ru (modificador permanente) é apresentado na Tabela 12. Uma massa total de 400 µg do modificador foi aplicada usando 8 injeções de 50 µL da solução de Ru (1000 mg L⁻¹) e, para cada injeção, o programa de temperatura foi executado.

Tabela 12. Programa de temperatura do forno de grafite para o tratamento da plataforma de amostragem sólida com Ru como modificador permanente.

Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Tempo de permanência, s	Vazão do gás, L min ⁻¹
100	10	10	2,0
150	30	20	2,0
250	30	20	2,0
1000	50	10	2,0
2000	30	5	2,0

5.2.2 Reagentes e materiais certificados

Foram usados reagentes de grau analítico. A água (resistividade de 18,2 MΩ cm) foi deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Ácido nítrico (Carlo Erba, Milão, Itália, nº 408015) foi purificado pela destilação dupla em destilador de quartzo (Küner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha), com aquecimento abaixo do ponto de ebulição. A solução padrão de tálio de 1000 mg L⁻¹ foi preparada do nitrato de tálio (Merck) em 5% v/v de HNO₃.

Uma solução padrão de rutênio de 1000 mg L⁻¹ (Fluka Buchs, Suíça) foi usada como modificador permanente. O Pd, usado como modificador químico adicionado em solução, foi preparado pela diluição de 1000 mg L⁻¹ de Pd (Fluka) em 0,05% (v/v) de Triton X-100. As soluções de calibração foram preparadas por uma série de diluições da solução estoque em 5 % v/v de HNO₃.

Os seguintes materiais certificados foram usados: BCR N° 40 *Trace elements in coal*, BCR N° 180 *Gas Coal*, BCR N° 181 *Coking Coal* e BCR N° 1812 *Steam Coal* (*Community Bureaus of Reference*, Bruxelas, Bélgica); SARM 18 *Coal Witbank*, SARM 19 *Coal O.F.S.* e SARM 20 *Coal Salsoburg* (*South África Bureau of Standards*, Pretória, África do Sul); NIST SRM 1630a *Trace Mercury in Coal*, SRM 1632b *Trace Elements*

Coal e NIST SRM 1635 *Trace Elements in Coal* (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburgh, MD, EUA). Além disso, duas amostras de carvão foram investigadas, um carvão brasileiro da mina de Candiota no Rio Grande do Sul, chamado de “Candiota”, e um carvão de Spitzbergen, Noruega, chamado “Spitzbergen”. Também foi investigado o material certificado NIST SRM 1633b *Constituent Elements in Coal Fly Ash*, pois este material possui um valor informado para tálio. Para todos os experimentos, as amostras foram moídas em gral de ágata e passadas em peneira de poliéster com um tamanho de partícula $\leq 50 \mu\text{m}$.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Desenvolvimento do método

Além dos padrões aquosos, dois carvões, BCR-180 e SARM-19, foram usados para o desenvolvimento do método e otimização. O modelo geral da absorvância versus o tempo para o carvão, na faixa espectral de $\pm 0,2 \text{ nm}$ (± 200 pixels) próximos à linha do tálio de 276,787 nm é apresentado na Figura 17.

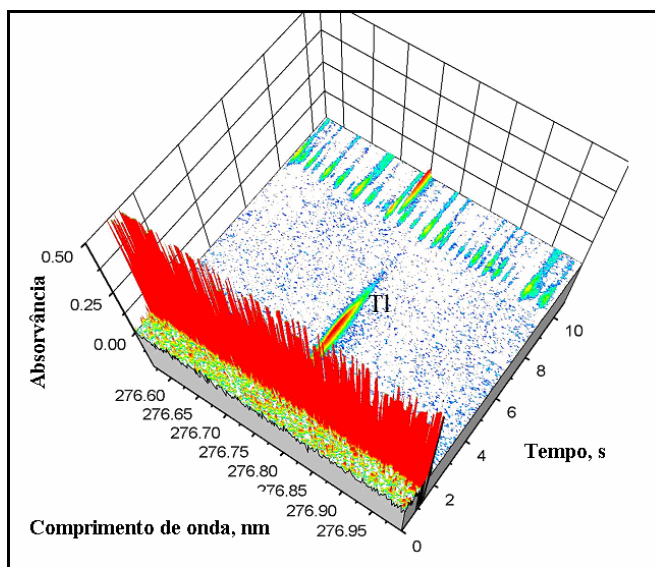


Figura 17. Sinais de absorvância obtidos para o carvão BCR-180 em $276.787 \pm 0.2 \text{ nm}$ usando uma temperatura de pirólise de 600°C e uma temperatura de atomização de 1700°C .

O sinal do tálio foi precedido no tempo por uma forte absorção não específica, que foi “contínua”, ou seja, apresentou a mesma absorvância sobre todos os 200 pixels

considerados para a medida. Em temperaturas de pirólise $\leq 600^{\circ}\text{C}$ este fundo resultou em um sinal de ruído de ~ 1 s após o começo da etapa da atomização. Isto contrastou com o segundo “evento” espectral que apareceu após o sinal de atomização do tálio, que exibiu uma estrutura fina pronunciada e foi obviamente devida ao espectro de absorção de uma molécula gasosa. A absorção atômica de tálio foi, pelo menos neste caso, razoavelmente bem separada no tempo de ambos fenômenos não específicos. A extensão na qual esse fenômeno poder ser observado e como o mesmo pode influenciar a determinação do tálio dependeu de cada carvão, do programa de temperatura e do modificador usado. A otimização desses parâmetros foi o objetivo deste trabalho.

As curvas de pirólise e atomização para uma solução aquosa de tálio foram medidas sob as mesmas condições usadas para a amostragem sólida, ou seja, a solução foi injetada sobre a plataforma de amostragem sólida e inserida em um tubo de amostragem sólida. Essas curvas são apresentadas na Figura 18, com paládio adicionado em solução, com Ru como modificador permanente e sem modificador.

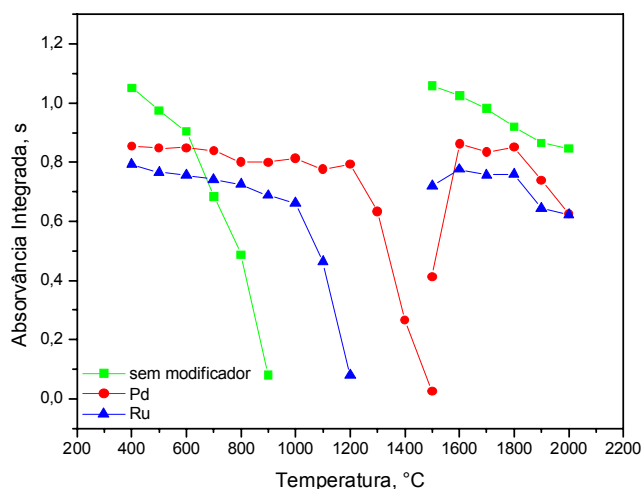


Figura 18. Curvas de pirólise e atomização para 1,0 ng Tl em ácido nítrico 5% v/v; sem modificador, com Pd adicionado em solução, e com Ru como modificador permanente.

Foram observadas perdas significativas de tálio na curva de pirólise sem modificador em temperaturas maiores que 600°C , enquanto que se pode usar uma temperatura de pirólise de no mínimo 1000°C na presença de modificador. A temperatura ótima de atomização foi, para as três condições, entre 1600 - 1800°C .

As curvas de pirólise e atomização para tálio nos carvões SARM-19 e BCR-180, determinadas por amostragem de sólidos, são apresentadas na Figura 19. Todos os pontos são a média de no mínimo três medidas individuais. As curvas de pirólise exibiram um

comportamento uniforme, podendo alcançar temperaturas de pirólise de no mínimo de 800°C, sem perdas significativas de tálio. Foi escolhida uma temperatura de pirólise de 700°C, pois a separação do pulso de absorção de tálio das estruturas moleculares foi um pouco melhor.

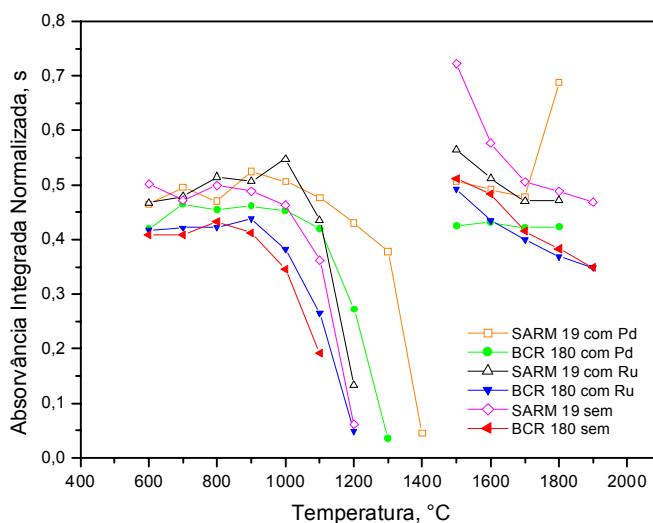


Figura 19. Curvas de pirólise e atomização para os materiais de referência SARM-19 e BCR-180; sem modificador, com Pd adicionado em solução e com Ru como modificador permanente.

As curvas de pirólise iniciaram em 600°C por causa de um fundo excessivo causado pela “fumaça” que era observada no início da etapa de atomização para temperaturas de pirólise mais baixas, resultando em sinais com ruído excessivo. Até mesmo na temperatura de 600°C o sinal de fundo foi muito alto em alguns casos (ver Figura 17), mas dependeu muito de cada carvão investigado e esse fundo foi muito maior na ausência do que na presença de modificador.

A Figura 20 apresenta perfis de absorvância versus tempo para o carvão BCR-180, gravado no pixel central, ou seja, no comprimento de onda analítico, com e sem correção de fundo. O fundo foi bem acima de 2 unidades de absorvância, isto é, a intensidade da radiação transmitida foi significativamente menor que 1%, e essa absorção de fundo caiu para 1 após aproximadamente 1,5 s depois de começar a etapa de atomização. Por esta razão, um sinal bastante variável foi obtido após a correção de fundo no princípio da etapa de atomização.

No entanto, como o tempo de integração do sinal do analito pode ser selecionado após a medida feita e como o sinal do analito aparentemente foi bem separado do fundo, a medida de absorvância integrada não foi afetada pelo alto fundo, como pode ser visto na

Figura 19, pois os dados para BCR-180 determinados a uma temperatura de pirólise de 600°C não foram significativamente diferentes daqueles com temperaturas de pirólise maiores.

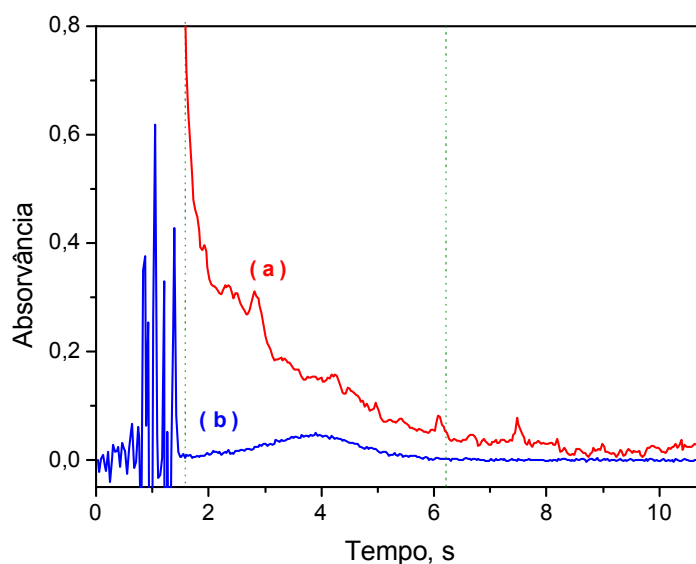


Figura 20. Absorvância sobre o tempo gravado no pixel central (276.787 nm) para o carvão BCR-180; sem modificador; temperatura de pirólise de 600°C, temperatura de atomização de 1700°C; (a) sem correção de fundo; (b) com correção de fundo usando pixel No. 260; as barras verticais indicam a janela usada para a integração sinal do analito.

O tempo de integração determinado para BCR-180 pode na verdade ser usado para todas as amostras de carvão, indicando que este sinal de fundo, embora diferente em magnitude para várias amostras de carvão, exibiu o mesmo comportamento em relação ao tempo para todas essas amostras. Este tipo de otimização da janela de integração após a medida não está disponível no software dos equipamentos convencionais de AAS, sendo o desenvolvimento do método, portanto, muito mais difícil nestes equipamentos.

A Figura 21 mostra os mesmos experimentos para o carvão SARM-19, que exibiu um fundo menor, mas com um máximo ainda próximo de 2 unidades de absorvância, que não pode ser corrigido pelo corretor de fundo contínuo com lâmpada de deutério, mas que provavelmente pode ser corrigido pelo corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. No entanto, como o fundo varia muito rapidamente com o tempo, até mesmo esta técnica baseada no efeito Zeeman pode apresentar alguns problemas por causa da sua natureza sequencial.¹⁵² Como a medida do fundo e a correção na HR-CS AAS são simultâneas, o sinal do analito corrigido não exibe distorção devida ao fundo, eliminando-se um dos grandes problemas da AAS convencional.

A absorção de fundo foi reduzida significativamente quando o Pd em solução foi usado como modificador, que pode ser mais provável devido ao ácido nítrico introduzido junto com este modificador, que contribuiu com a remoção de espécies interferentes (provavelmente carbono) antes da etapa de atomização. Quando as temperaturas de pirólise foram $\geq 700^{\circ}\text{C}$, não houve a presença significativa de fundo antes da atomização do analito, independente se um modificador foi usado ou não.

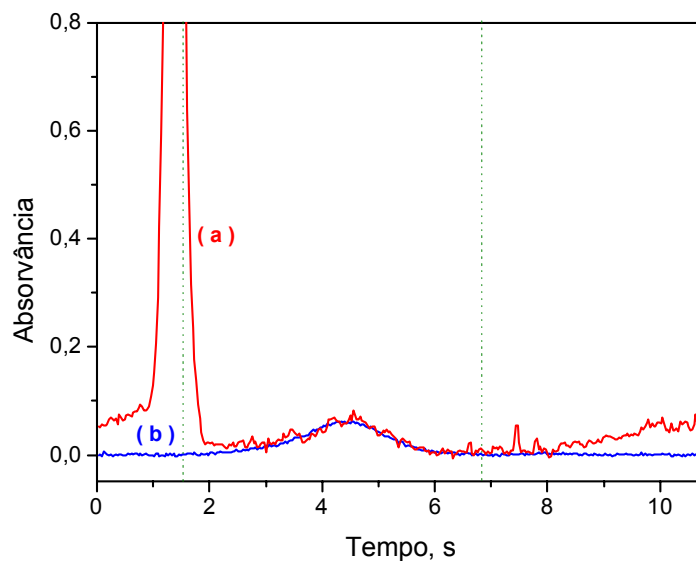


Figura 21. Absorvância versus o tempo gravado no center pixel (276.787 nm) para o carvão SARM-19; sem modificador; temperatura de pirólise de 600°C , temperatura de atomização de 1700°C ; (a) sem correção de fundo; (b) com correção de fundo usando o pixel No. 260; as barras verticais indicam a janela usada para a integração do sinal do analito.

As curvas de atomização para tálio (Figura 19), com poucas exceções, exibiram uma diminuição na absorvância integrada com o aumento da temperatura de atomização de 1500°C para 1900°C , o que é típico para elementos voláteis por causa do aumento da perda de átomos do analito devido à maior difusão em temperaturas mais elevadas. A única exceção foi com o modificador Pd, onde o valor da absorvância integrada exibiu um aumento para uma temperatura de atomização de 1800°C , em comparação com temperaturas mais baixas de atomização.

A explicação para este fenômeno pode ser encontrada na Figura 22, onde são apresentados sinais de absorvância versus tempo para o carvão BCR-180, com cinco pixels individuais, o pixel central e os dois “vizinhos” de cada lado. É óbvio que, sob essas condições, o fundo estruturado não foi bem separado no tempo do sinal do analito, que é

particularmente evidente para os pixels 251 e 252, e o aumento na absorvância integrada foi causado pelo fundo. Situações como esta não podem ser manipuladas pelos sistemas de correção de fundo disponíveis comercialmente.

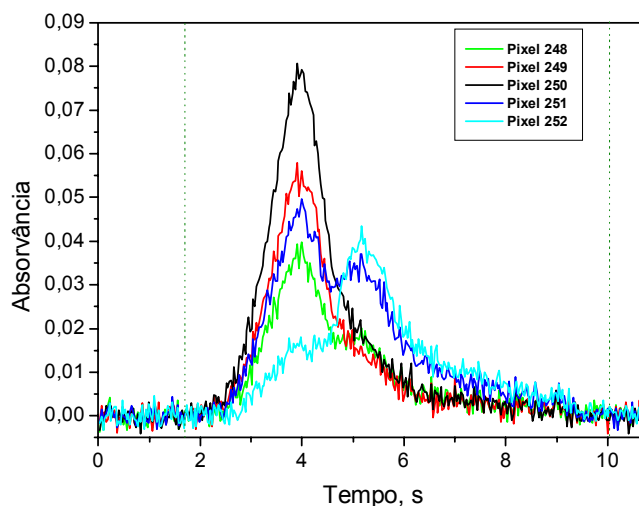


Figura 22. Absorvância versus tempo gravado com cinco pixels individuais, o pixel central (276.787 nm) e os dois pixels vizinhos de cada lado, para o carvão BCR-180 com Pd adicionado em solução como modificador; temperatura de pirólise de 700°C, temperatura de atomização de 1800°C; as barras verticais indicam a janela usada para a integração do sinal do analito.

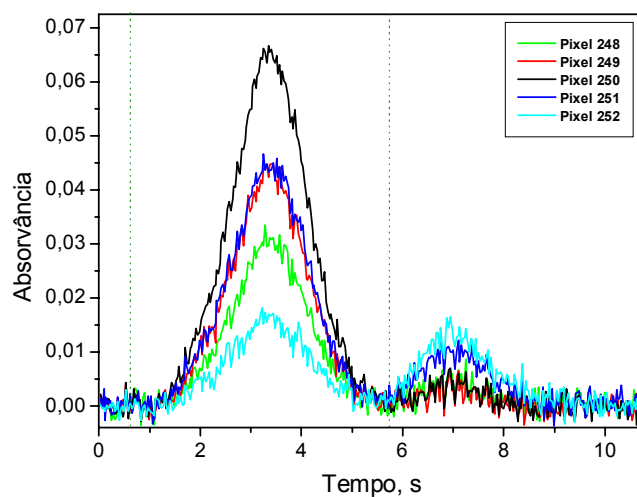


Figura 23. Absorvância versus tempo gravado com cinco pixels individuais, o pixel central (276.787 nm) e os dois pixels vizinhos de cada lado, para o carvão SARM-19 sem modificador; temperatura de pirólise de 800°C, temperatura de atomização de 1800°C; as barras verticais indicam a janela usada para a integração do sinal do analito.

A separação insuficiente do sinal do analito da estrutura molecular, e o atraso da atomização do tálio foram devidos ao poder de estabilização do modificador Pd para o tálio, que neste caso, pareceu ser uma desvantagem. A confirmação desta raciocínio pode ser feita pela análise dos sinais de absorvância apresentados na Figura 23, para o carvão SARM-19 sem o uso do modificador, onde o sinal do analito foi bem separado no tempo das estruturas moleculares.

Levando em consideração a forma do pico e a separação da absorção atômica da estrutura molecular, uma atomização de 1700°C foi escolhida na ausência do modificador, e as temperaturas de 1600°C e 1650°C foram selecionadas para os modificadores Pd e Ru respectivamente.

5.3.2 Espectro de absorção molecular

A forte absorção molecular, que apareceu no princípio da etapa de atomização quando as temperaturas de pirólise < 700°C foram usadas, é devida, provavelmente, ao espalhamento da radiação pela fuligem e outras partículas geradas pela pirólise do carvão. Usando uma temperatura de pirólise suficientemente alta, este fundo pode ser reduzido a um grau que pode facilmente ser corrigido, pois ele continua dentro do intervalo espectral observado. Isto foi diferente do fundo que apareceu depois do sinal do analito, mais ou menos separado no tempo dependendo das condições usadas.

Este fundo apresentou uma estrutura fina pronunciada que não pode ser manipulada pelo sistema de correção contínua da AAS convencional (deutério), pois um dos requisitos para este sistema de correção é que o fundo seja contínuo sobre toda a largura da banda espectral. A correção com a lâmpada de deutério poderia neste caso subtrair a média do sinal de fundo sobre toda a largura da banda espectral da média da absorvância no comprimento de onda analítico. No entanto, como não houve absorção de fundo na linha analítica quando as condições escolhidas foram apropriadas, poderia ser observada uma sobre-correção significativa, manifestando-se por um desvio da linha base para valores negativos, como foi observado em experimentos preliminares.

Em HR-CS AAS, este fundo não tem influência sobre o sinal do analito pois ele pode ser separado pelo comprimento de onda e tempo, usando um programa de temperatura otimizado. No entanto, ainda foi necessário encontrar pelo menos um pixel da vizinhança analítica que não fosse influenciado pela estrutura molecular, com a finalidade

de corrigir o fundo contínuo, como foi visto nas Figuras 20 e 21. O único pixel que pode ser seguramente usado para esta proposta foi o nº 260, correspondendo ao comprimento de onda de 276,8085 nm, que é apresentado na Figura 21 para o carvão SARM-19; o pixel central (nº 250), onde a absorvância do analito foi medida, e os pixels de correção foram marcados na Figura 24 (vermelho: pixel central; verde: pixel de correção).

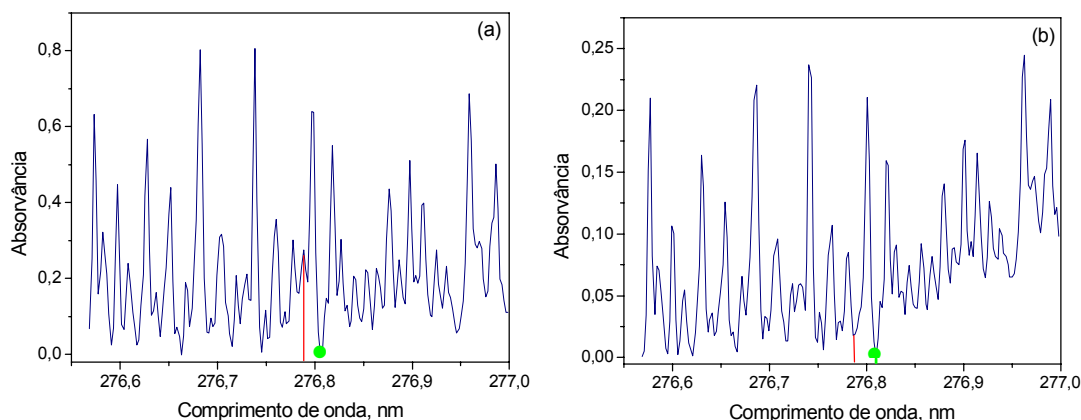


Figura 24. Espectro de absorção molecular gravado durante a etapa de atomização na vizinhança do comprimento de onda do tálio em 276.787 ± 0.2 nm; temperatura de pirólise de 800°C, temperatura de atomização de 1800°C; a) carvão SARM-19 sem modificador; b) sedimento HISS-1 + 20 µg KHSO₄.

Não houve uma tentativa, neste trabalho de identificar a molécula gasosa que causou este fundo estruturado, mas as estruturas foram similares àquelas observadas por Welz *et al.*¹⁴² na determinação de tálio em sedimentos marinhos. Uma comparação direta pixel a pixel não foi possível, pois a resolução dos dois instrumentos não era idêntica. Como Welz *et al.*⁶⁵ concluíram que as estruturas resultaram da molécula gasosa de SO₂, foi usado então um material de referência, o sedimento HISS-1, que exibiu a presença dessas estruturas moleculares com a adição de 20 µg de KHSO₄ e atomizado sob as mesmas condições que as amostras de carvão. A estrutura molecular obtida desta maneira, apresentada na Figura 24(b), é idêntica à da Figura 24(a) indicando que pode ser originada de uma molécula que contém enxofre. O software do instrumento permite armazenar tal espectro de referência e subtrair do espectro da amostra, usando a correção dos mínimos quadrados.^{64,142} Esta característica não foi usada neste trabalho, pois sob as condições otimizadas o sinal do analito foi bem separado no tempo da estrutura de fundo, não sendo necessária essa correção adicional.

5.3.3 Resultados Analíticos

Para efeito de comparação, a Tabela 13 apresenta os resultados obtidos por Maia *et al.*¹⁵³, usando ID-ETV-ICP-MS e a calibração com adição do analito (Add), e resultados obtidos no AAS convencional, com a análise direta de sólidos, temperatura de pirólise de 800°C, temperatura de atomização de 1500°C e calibração com sólido, usando o carvão BCR-180 como material de calibração. O valor de 0,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ de tálio determinado por ID-ETV-ICP-MS para o carvão BCR-180 foi adotado como o “valor verdadeiro”, pois a ID (diluição isotópica) foi considerada ser exata para esta proposta.

Tabela 13. Comparação dos resultados obtidos para quatro amostras de carvão (média e SD de $n = 5$) usando a análise direta de sólidos GF AAS convencional; sem modificador, com Pd adicionado em solução e Ru como modificador permanente. O carvão BCR-180 foi usado para a calibração sólida com o valor de referência de 0.39 $\mu\text{g g}^{-1}$ obtido por Maia *et al.*¹⁵³ usando amostragem por suspensão e ID-ETV-ICP-MS.

Material de Referência	Valor de referência; $\mu\text{g g}^{-1}$		Valor determinado; $\mu\text{g g}^{-1}$		
	(da ref. ¹⁵³)		Modificador		
	ID	Add	Sem	Pd	Ru
SARM 19	0,48 \pm 0,01	—	0,59 \pm 0,03	0,47 \pm 0,03	0,59 \pm 0,03
SARM 20	0,28 \pm 0,01	—	0,36 \pm 0,03	0,28 \pm 0,05	0,35 \pm 0,04
BCR-40	0,61 \pm 0,01	—	0,25 \pm 0,02	0,55 \pm 0,07	0,25 \pm 0,02
BCR-180	0,39 \pm 0,01	0,44 \pm 0,03	Calibração	Calibração	Calibração
BCR-181	0,58 \pm 0,01	0,52 \pm 0,04	0,53 \pm 0,02	0,60 \pm 0,09	0,61 \pm 0,08

Não foi possível realizar a determinação de tálio usando a SS-GF AAS convencional com calibração com padrões aquosos, pois houve diferença significativa na inclinação entre as curvas com padrões aquosos e com carvão, na presença de ambos modificadores. Na ausência de modificador, não houve uma diferença significativa na inclinação das duas curvas; no entanto, a calibração com padrões aquosos foi obtida com uma temperatura de pirólise de 800°C, onde já ocorrem perdas de tálio e a sensibilidade foi de apenas 60% da obtida com os outros modificadores. Deste modo, a calibração com o carvão BCR-180 como padrão sólido foi usada para as determinações.

Os valores obtidos com Pd como modificador na Tabela 13 não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores de referência, usando-se o teste T de *Student*, com 95% de confiança ($t \geq 2,776$). No entanto, exceto para BCR-181 com Ru, os resultados obtidos sem modificador e com Ru foram significativamente diferentes. Além disso, os valores para SARM-19 e SARM-20 foram bastante altos, e para BCR-40 foram baixos demais. Provavelmente, o número de amostras investigadas aqui, que foi determinada pela disponibilidade de materiais de referência, foi muito pequeno para se chegar a uma conclusão final.

Os resultados analíticos obtidos para a determinação de tálio em HR-CS AAS em nove amostras de carvão (sem valor certificado ou informado para tálio), duas amostras reais e uma amostra de cinza de carvão (com valor informado), usando a análise direta de sólidos, calibração com padrões aquosos, sem modificador, com paládio adicionado em solução e com rutênio como modificador permanente, são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados para tálio em carvão (média e SD de $n = 3$) usando a HR-CS AAS e análise direta de sólidos, sem modificador, com paládio adicionado em solução, rutênio como modificador permanente e calibração com padrões aquosos.

RM ou Amostra	Valor determinado, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Sem modificador	Pd	Ru
BCR 180 ^a	0,45 \pm 0,01	0,50 \pm 0,01	0,50 \pm 0,01
BCR 181 ^b	0,51 \pm 0,04	0,54 \pm 0,03	0,55 \pm 0,03
BCR 182	0,20 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,19 \pm 0,02
SARM 18	0,13 \pm 0,01	0,11 \pm 0,01	0,09 \pm 0,01
SARM 19 ^c	0,54 \pm 0,01	0,56 \pm 0,02	0,62 \pm 0,01
SARM 20 ^d	0,33 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01	0,34 \pm 0,01
NIST 1630	0,45 \pm 0,01	0,45 \pm 0,01	0,46 \pm 0,02
NIST 1632b	0,21 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01
NIST 1633b ^e	4,3 \pm 0,5	5,6 \pm 0,2	4,9 \pm 0,3
NIST 1635	0,05 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,01 \pm 0,01
Candiota	0,89 \pm 0,01	0,97 \pm 0,02	0,99 \pm 0,03
Spitzbergen	0,34 \pm 0,01	0,37 \pm 0,01	0,35 \pm 0,01

Valores de referência:¹⁵³ ^a 0,39 \pm 0,01 (ID), 0,44 \pm 0,03 (Add); ^b 0,58 \pm 0,01 (ID), 0,52 \pm 0,04 (Add); ^c 0,48 \pm 0,01 (ID); ^d 0,28 \pm 0,01 (ID); ^e Valor informado: 5,9.

Add = Adição do analito

ID = Diluição isotópica

Não houve diferença significativa nos resultados obtidos com as três condições, sem modificador, com Pd adicionado em solução e com Ru como modificador permanente, demonstrando a robustez da técnica e indicando que este tipo de determinação pode ser realizada sem modificador e usando calibração com padrões aquosos. A concordância com os valores de referência (disponíveis) foi razoável, considerando a incerteza desses valores.

5.3.4 Parâmetros de Mérito

A precisão, obtida na análise de vários carvões certificados e amostras, é refletida no desvio padrão dos resultados da Tabela 14. Com poucas exceções, o desvio padrão das três medidas foi tipicamente $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$, correspondendo a um desvio padrão relativo de 5%. Este valor é aceitável para a análise direta de sólidos, particularmente se ele é baseado em apenas três replicatas. Levando em consideração o programa de temperatura apresentado na Tabela 11, aproximadamente 8 amostras por hora podem ser analisadas em triplicata sem modificador ou com Ru como modificador permanente, e 5-6 amostras com Pd adicionado em solução, incluindo o procedimento de pesagem.

As equações de regressão linear e os coeficientes de correlação para as soluções de calibração sob as três condições analíticas são apresentados na Tabela 15. A massa característica obtida usando o pixel central apenas para a avaliação foi de 12 pg, que concorda muito bem com o valor de 13 pg publicado na literatura.¹⁴⁷ No entanto, uma massa característica bem melhor, de 5,5 pg, foi obtida usando o pixel central ± 1 , demonstrando a possibilidade de melhorar a sensibilidade em HR-CS AAS.

Tabela 15. Equações de regressão linear e coeficientes de correlação R para soluções aquosas de tálio usando a HR-CS AAS sem modificador, com Pd adicionado em solução e Ru como modificador permanente.

Modificador	Equação de regressão linear	R
Sem	$A = -0,0359 + 0,9726 m$	0,9922
Pd	$A = -0,0101 + 0,9258 m$	0,9996
Ru	$A = 0,0212 + 0,8152 m$	0,9983

A é absorvância integrada e m é massa do analito em ng

A definição convencional de limite de detecção (LOD) como a massa do analito ou concentração, que corresponde a um sinal igual a três vezes o desvio padrão de no mínimo

10 medidas de um branco, não pode ser aplicada para a técnica de amostragem sólida por causa do termo “branco” neste contexto. Como é difícil encontrar um “branco da amostra”, ou seja, neste caso um carvão que tenha o analito em nível não detectável, Kurfürst¹⁵⁴ propôs o uso da resposta de “massa zero” como medida do valor do branco, isto é, a plataforma de amostragem sólida vazia (com modificador se aplicável) inserida repetidamente dentro do forno.

Felizmente, no presente trabalho, tem-se um carvão, NIST SRM 1635, onde a quantidade de tálio foi muito próxima ao LOD. Então, foram usados dois diferentes procedimentos para calcular o LOD, a “resposta de massa zero” e usando o SRM 1635 como o branco da amostra. Os resultados são apresentados na Tabela 16, sem modificador e com os dois modificadores usados neste trabalho.

Tabela 16. Limite de detecção (LOD) usando a “resposta de massa zero” (plataforma vazia) e NIST SRM 1635 como branco da amostra; n = 10.

	LOD, $\mu\text{g g}^{-1}$	LOD, pg
Plataforma vazia	0,009	9
NIST 1635 sem modificador	0,010	10
NIST 1635 com Pd	0,008	8
NIST 1635 com Ru	0,011	11

Aproximadamente o mesmo LOD de 10 pg foi obtido em todos os casos, demonstrando a possibilidade do cálculo do LOD através da “resposta de massa zero” para a análise direta de amostras sólidas. É bom mencionar que, quando apenas o pixel central foi usado para avaliação, o LOD foi duas vezes maior em relação ao pixel central ± 1 , mostrando que o pixel central ± 1 não apenas melhora a sensibilidade, mas também a razão sinal-ruído por um fator de dois.

5.4 CONCLUSÕES

A HR-CS AAS demonstrou ser uma poderosa ferramenta na detecção e eliminação de interferências espectrais e também para o desenvolvimento de métodos em GF AAS. A otimização dos parâmetros do instrumento é bastante facilitada pela possibilidade de alterar condições tais como o início e o fim da integração do sinal e os pixels usados para a correção do fundo e da medida, depois de ter armazenado os dados medidos. Embora não sendo disponíveis materiais certificados para a validação do procedimento proposto, os resultados pareceram exatos, concordando bem com os resultados disponíveis obtidos por ID-ETV-ICP-MS. Não foi necessário o uso de modificador após a otimização do programa e soluções aquosas puderam ser utilizadas para a calibração na análise direta de sólidos. Espera-se que outras tarefas analíticas complexas em GF AAS possam ser resolvidas da mesma maneira com a HR-CS AAS.

6. CONCLUSÕES GERAIS

- Modificadores químicos permanentes podem ser utilizados na análise direta de sólidos em GF AAS;
- O permanganato de potássio estabilizou o mercúrio em solução e com isso foi possível utilizar a SS-GF AAS e calibração com padrões aquosos para a sua determinação;
- O permanganato de potássio provou ser vantajoso pois é facilmente disponível e barato;
- A análise direta de sólidos reduziu o tempo de análise, minimizando a possibilidade de resultados errôneos que poderiam ocorrer no procedimento da digestão da amostra, principalmente no caso do mercúrio, devido à sua alta volatilidade;
- O mesmo procedimento na determinação de mercúrio, utilizando o permanganato de potássio, pode ser adotado para a ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão;
- O permanganato de potássio também possibilitou a determinação de tálio em amostras ambientais por ETV-ICP-MS, com amostragem por suspensão ;
- A HR-CS AAS permitiu a detecção e eliminação de interferências espectrais na determinação de tálio em carvão;
- A HR-CS AAS facilitou a otimização dos parâmetros do instrumento, pois foi possível alterar as condições depois das medidas realizadas;
- A calibração com padrões aquosos também foi possível na determinação de tálio em carvão usando a análise direta de sólidos, e os resultados foram concordantes com os obtidos por ID-ETV-ICP-MS.
- Provavelmente, em outros desenvolvimentos, problemas mais complexos em GF AAS poderão ser igualmente resolvidos por HR-CS AAS.

7. REFERÊNCIAS

1. B.V. L'vov, *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*, Adam Hilger Ltd, London, 1970.
2. B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd edn. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999.
3. D. Beaty and J.D. Kerber, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry*, Perkin Elmer Corporation, 1993, 5.1.
4. W. Slavin, D.C. Manning, G.R. Carnrick, *The stabilized temperature platform furnace*, *At. Spectroscop.*, 2 (1981) 137-145.
5. B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi, *Palladium nitrate-magnesium modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992) 1257-1271.
6. D.L. Tsalev, *Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry - advances, anticipations and reality*, *Spectrochim. Acta Part B*, 55 (2000) 473-490.
7. R.D. Ediger, *Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification*, *At. Absorpt. Newslett.*, 14 (1975) 127-130.
8. C.L. Chakrabarti, C.C. Wan and W.C. Li, *Direct determination of traces of copper, zinc, lead, cobalt, iron and cadmium in bovine liver by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the solid sampling and the platform techniques*, *Spectrochim. Acta Part B*, 35 (1980) 93-105.
9. G. Schlemmer, B. Welz, *Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *Spectrochim. Acta Part B*, 41 (1986) 1157-1271.
10. L.M. Voth-Beach, D.E. Schrader, *Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 45-50.
11. A.B. Volynsky, *Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach*, *Spectrochim. Acta Part B*, 53 (1998) 509-535.
12. A.J. Curtius e H.D. Fiedler, *Análise de metais e qualidade analítica*, cap 10, Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização, Fepam 2002

13. H.M. Ortner, E. Kantuscher, *Metallsalzinpragnierung von graphitrohrem zur verbesserten AAS-siliziumbestimmung*, Talanta, 22 (1975) 581-586.
14. I. Shuttler, M. Feuerstein, G. Schlemmer, *Long-term stability of a mixed Pd-Ir trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer*, J. Anal. At. Spectrom., 7 (1992) 1299-1301.
15. Z.-M. Ni, X.-Q. Shan, *The reduction and elimination of matrix interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 42 (1987) 937-849.
16. D. L. Tsalev, V.I. Slaveykova, P.B. Mandjukov, *Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Rev., 13 (1990) 225-274.
17. D. L. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani, M. di Marko, R. Zamboni, *Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part I. Optimization studies*, J. Anal. At. Spectrom., 10 (1995) 1003-1009.
18. A.B. Volynsk, *Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 55 (2000) 103-150.
19. J.P. Byrne, D.C. Gregoire, M.E. Benyounes, C.L. Chakrabarti, *Vaporization and atomization of the platinum group elements in the graphite furnace investigated by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 52 (1997) 1575-1586.
20. D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, L. Lampugnani, A.D'Ulivo, R. Georgieva, *Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry—advances, anticipation and reality*, Spectrochim. Acta Part B, 55 (2000) 473-490.
21. H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rhor, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, *Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (A tutorial review)*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 1835-1853.
22. C. Bendicho and M.T.C. de Loss-Vollebregt, *Solid Sampling in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Commercial Atomizers. A Review*, J. Anal. At. Spectrom., 6 (1991) 353.
23. U. Kurfurst, *Solid Sample Analysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.

24. B.V. L'vov, *Trace Characterization of Powders by Atomic Absorption Spectrometry. The State of the Art*, Talanta, 23 (1976) 109.
25. F. J. Langmyrh, *Direct Analysis of Solids by Atomic Absorption Spectrometry*, Analyst, 104 (1979) 993.
26. J.B. Headridge, *Determination of trace elements in metals by atomic absorption spectrometry with introduction of solid samples into furnace: an appraisal*, Spectrochim. Acta Part B, 35(1980) 785.
27. R.E. Sturgeon, *Graphite furnace atomic absorption analysis of marine samples for trace metals*, Spectrochim. Acta Part B, 44 (1989) 1209.
28. J.C. Van Loon, *Direct Trace Elemental Analysis of Solids by atomic (Absorption, Fluorescence and Emission) Spectrometry*, Anal. Chem., 52 (1980) 955.
29. M. Valcarcel, A. Rios, *The hierarchy and relationships of analytical properties*, Anal. Chem., 65 (1993) 781-787.
30. M. Berglund, D.C. Baxter, *Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 47 (1992) 1567-1586.
31. N.J. Miller-Ihli, *Solids analysis by GF AAS*, Anal. Chem., 64 (1992) 964.
32. M.W. Hinds, *Determination of gold, palladium and platinum in high-purity silver by different solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry methods*, Spectrochim. Acta Part B, 48 (1993) 435-445.
33. M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens, A. van Alphen, E.R. Denoyer, *Simultaneous determination of Co, Mn, P and Ti in PET samples by solid sampling electrothermal vaporization ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 389-395.
34. F. Vanhaecke, M. Resano, M. Verstraete, L. Moens, R. Dams, *Multielement analysis of polyethylene using solid sampling electrothermal vaporization ICP-MS*, Anal. Chem., 72 (2000) 4310-4316.
35. M.A. Belara, M. Resano, J. R. Castillo, *Discrimination of the causes of imprecision in the direct determination of metals in organic solid samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998) 489-494.
36. M. A Belara, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens, *Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: What for and how?* Trends in Analytical Chemistry, 21 (2002) 828-839.

37. M.A. Belara, M. Resano, J.R. Castillo, *Theoretical evaluation of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for screening purposes*, J. Anal. At. Spectrom., 14 (1999) 547-552.
38. I.B. Bernner and H.E. Taylor, *A Critical Review of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Geoanalysis, Geochemistry and Hydrology. Part I. Analytical Performance*, Crit. Rev. Anal. Chem., 23 (1992) 355.
39. G. Horlick and Y. Shao, *Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry*, ed A. Montaser and D.W. Golightly, VCH Publishers, Inc., New York, 1992, p. 551
40. K.E. Jarvis, A.L. Gray and R.S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1st ed., Black & Son Ltd, London, 1992.
41. Guide Software – Elan 6000 Inductively Coupled Plasma Spectrometer.
42. E.H. Evans, J.J. Giglio, J.J. Castellano and J.A. Caruso, *Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry*, the Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995, 36-38.
43. V.L. Dessler, *Emprego do Dietilfosfato de amônio para a separação da matriz e pré-concentração do analito em sistema FI-ICP-MS*. 96 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
44. C. Vandecasteele and C.B. Block, *Modern methods for trace element determination*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1993, p. 192, 194, 213-214.
45. J.M. Carey, F.A. Byrde and J.A. Caruso, *Alternate Methods of Sample Introduction for Plasma Mass Spectrometry*, J. Chromatogr. Sci., 31 (1993) 330.
46. A.L. Gray and A.R. Date, *Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction*. Analyst 108 (1983) 1033-1050.
47. H. Matusiewicz, *Thermal Vaporisation for Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. A Review*, J. Anal. At. Spectrom., 1 (1986) 171.
48. C.J. Park, J.C. Can Loon, P. Arrowsmith and J.B. French, *Sample Analysis using Plasma Source Mass Spectrometry with Electrothermal Sample Introduction*, Anal. Chem., 59 (1987) 2191.
49. J.M. Carey and J.A. Caruso, *Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Plasma Source Spectrometry*, Crit. Rev. Anal. Chem., 23 (1992) 397.
50. L. Ebdon, M. Poulkes and K. Sutton, *Slurry Nebulization in Plasmas*, J. Anal. At. Spectrom., 12 (1997) 213.

51. V. Majidi and N.J. Miller-Ihli, *Influence of graphite substrate on analytical signals in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 53 (1998) 965.
52. D.C. Grégoire, S. Almaawali, C.L. Chakrabarti, *Use of Pd/Mg chemical modifiers for the determination of volatile elements by electrothermal vaporization ICP-MS - Effect on mass transport efficiency*. Sepctrochim. Acta Part B, 47 (1992) 1123-1132.
53. D.C. Grégoire and R.E. Sturgeon, *Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 54 (1999) 773.
54. D.C. Grégoire, R.E. Sturgeon, *Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: Molecular ions resulting from the use of chemical modifiers*, Spectrochim. Acta Part B, 48 (1993) 1347-1364.
55. D.R. Ediger, A.S. Beres, *The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-Mass Spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 47 (1992) 907-922.
56. Porzebon, D., *Uso da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no ICP-MS*, Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
57. Bernhard Welz, Comunicação pessoal (2003).
58. L.F Dias, T.D. Saint’Pierre, S. M. Maia, M. A. M. da Silva, V. L. A. Frescura, B.Welz, A J. Curtius, *Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2003) 2003-2015.
59. S.M. Maia, J. B. B da Silva, A. J. Curtius and B. Welz, *Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 1081-1086.
60. B. Welz, M. G. R. Vale, *Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques*, in J. Cazes (ed.), *Ewing’s Analytical Instrumentation Handbook*, Marcel Dekker, new York, 2004.
61. J.M. Harnly, *The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector*, J. Anal. At. Spectrom., 14 (1999) 137-146.

62. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.G.R. Vale, *High - resolution continuum source atomic absorption spectrometry – What can we expect?* J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 220-229.
63. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, *Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array*, Spectrochim. Acta Part B, 51 (1996) 1095-1105.
64. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine*, J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 137-141.
65. B. Welz, M.G.R. Vale, M.M. Silva, H. Becker-Ross, M. Huang, S. Florek, U. Heitmann, *Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 1043-1055.
66. S. Florek and H. Becker-Ross, *High-resolution Spectrometer for Atomic Spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 10 (1995) 145-147.
67. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, *Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array*, Spectrochim. Acta Part B, 51 (1996) 1095-1105.
68. R. Puk, J.H. Weber, *Critical review of analytical methods for determination of inorganic Hg and methylmercury compounds*, Appl. Organomet. Chem., 8 (1994) 293-302.
69. W.L. Clevenger, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Trace determination of Hg*, Crit. Rev. Anal. Chem., 27 (1997) 1-26.
70. McIntosh, J. Baasner, Z. Grosser, C. Hanna, *Improving the determination of mercury in environmental samples using a dedicated flow injection mercury system*, At. Spectrosc., 15 (1994) 161-163.
71. *Methods for chemical analysis of water and wastes, mercury methods 245.1 and 245.2*, EMSL Cincinnati, OH, 1983.
72. *European Standard EN 1483, Water quality – determination of mercury*, 1997.

73. M. Horvat, V. Lupšina, B. Pilhar, *Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapor atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 243 (1991) 71-79.
74. E. Macalalad, R. Bayoran, B. Ebarvia, I. Rubeška, *A concise analytical scheme for 16 trace elements in geological exploration samples using exclusively AAS*, J. Geochem. Explor., 30 (1988) 167-177.
75. C.P. Hanna, S.A. McIntosh, *Determination of total Hg in environmental samples with on-line microwave digestion coupled to a flow injection mercury system*, At. Spectrosc., 16 (1995) 106-114.
76. E. Bulska, W. Kandler, P. Paslawski, A. Hulanicki, *Atomic absorption spectrometric determination of mercury in soil standard reference material following microwave sample pretreatment*, Microchim. Acta, 119 (1995) 137-146.
77. C.Y. Zhou, M.K. Wong, L.L. Koh, Y.C. Wee, *Comparison of acid mixtures in high-pressure microwave digestion methods for the determination of the total mercury in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry*, Anal. Sci., 12 (1996) 471-476.
78. A. Kuldvere, *Decomposition of cinnabar and organomercurials in geological materials with nitric acid – sulphuric acid for the determination of total mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry*, Analyst, 115 (1990) 559-562.
79. S.B. Adeloju, H.S. Dhindsa, R.K. Tandon, *Evaluation of some wet decomposition methods for mercury determination in biological and environmental materials by cold vapor atomic absorption spectroscopy*, Anal. Chim. Acta, 285 (1994) 359-364.
80. S.B. Adeloju, H.S. Dhindsa, J. Mierzwa, *Post-addition of sulfuric acids to wet digested biological and environmental materials for mercury determination by cold vapor atomic absorption spectrometry*, Anal. Sci., 13 (1997) 619-622.
81. T.H. Nguyen, J. Boman, M. Leermakers, W. Baeyens, *Mercury analysis in environmental samples by EDXRF and CV-AAS*, Fresenius J. Anal. Chem., 360 (1998) 199-204.
82. T.H. Nguyen, J. Boman, J. Leermakers, W. Baeyens, *Mercury determination in environmental samples using EDXRF and CV-AAS*, X-Ray Spectrom., 27 (1998) 277-282.

83. E. Wieteska, A. Drzewinska, *The modification of pretreatment of environmental samples for the determination of total mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS)*, Chem. Analit., 44 (1999) 547-557.
84. K.W. Riley, *A simple method for determining mercury in fly ash using the cold-vapor/amalgam technique*, At. Spectrosc., 6 (1985) 76-77
85. S.T. Pagano, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Determination of mercury in microwave-digested soil by laser-excited atomic fluorescence spectrometry with electrothermal atomization*, Talanta, 41 (1994) 2073-2078.
86. M.L. Martinez-Garcia, A. Carlosena, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui, D. Prada, *Determination of mercury in estuarine sediments by flow-injection-cold vapor atomic absorption spectrometry after microwave extraction*, Analysis, 27 (1999) 61-65.
87. É.M.M. Flores, B. Welz, A.J. Curtius, *Determination of mercury in mineral coal using cold vapor generation directly from slurries, trapping in a graphite tube, and electrothermal atomization*, Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001) 1605-1614.
88. W. Mniszek, *Cold vapor atomic absorption spectrometry for total mercury determination in coal sample after oxygen combustion*, Chem. Analit., 41 (1996) 269-274.
89. G.E.M. Hall, P. Pelchat, *Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury in geological samples*, Analyst, 122 (1997) 921-924.
90. H.M. Boylan, S. Kingston, *One-step mercury analysis*, American Laboratory, September, 1998, 1-2.
91. C.T. Costley, K.F. Mossop, J.R. Dean, L.M. Garden, J. Marshall, J. Carroll, *Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation*, Anal. Chim. Acta, 405 (2000) 179-183.
92. S.J. Kumar, N.N. Meeravali, *In-situ trapping of mercury vapors on Au, Pd-Au alloy or Pt-Rh alloy in the graphite furnace for the determination of Hg in environmental samples after microwave digestion*, At. Spectrosc., 18 (1997) 166-168.
93. S.H. Lee, K.H. Jung, D.S. Lee, *Determination of mercury in environmental samples by cold vapor generation and atomic absorption spectrometry with a gold-coated graphite furnace*, Talanta, 36 (1989) 999-1003.

94. X.P. Yan, Z.M. Ni, Q.L. Guo, *In situ concentration of mercury vapor in a palladium-coated graphite tube – determination of mercury by atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 272 (1993) 105-114.
95. D.Q. Zhang, L.L. Yang, J.M. Sun, H.W. Sun, *In-situ concentration and determination of mercury by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Pd-Rh as the chemical modifier*, Fresenius J. Anal. Chem., 363 (1999) 359-363.
96. R.G.M. Moreno, E. de Oliveira, J.J. Pedrotti, P.V. Oliveira, *An electrochemical flow-cell for permanent modification of graphite tube with palladium for mercury determination by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 769-778.
97. X. –Q. Shan, Z. –M. Ni, *Matrix modification for the determination of lead in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Can. J. Spectrosc., 27 (1982) 75-81.
98. B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi, *Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry Part 3. Determination of mercury in environmental standard reference materials*, J. Anal. At. Spectrom., 7 (1992) 499-503.
99. P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Piñeiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, *Comparative study of magnesium nitrate, palladium nitrate and reduced palladium for the direct determination of mercury in sea water by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Microchim. Acta, 124 (1996) 111-122.
100. E. Bulska, W. Kandler, A. Hulanicki, *Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part, B 51 (1996) 1263-1270.
101. D.Q. Zhang, Z.M. Ni, H.W. Sun, *Stabilization of organic and inorganic mercury in the graphite furnace with $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ – $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ as a mixed chemical modifier*, Spectrochim. Acta Part B, 53 (1998) 1049-1055.
102. P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Piñeiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, *Palladium as a chemical modifier for the determination of mercury in marine sediment slurries by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 296 (1994) 181-193.
103. P. Barmejo-Barrera, M.C. Barciela-Alonso, J. Moreda Piñeiro, C. González-Sixto, A. Bermejo-Barrera, *Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry*

- using palladium as a chemical modifier*, Spectrochim. Acta Part B, 51 (1996) 1235-1244.
104. I. Karadjova, P. Mandjukov, S. Tsakovsky, V. Simeonov, *Determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry using different chemical modifiers or a slurry technique*, J. Analyt. At. Spectrom., 10 (1995) 1065-1068.
 105. I. López-García, M. Sánchez-Merlos, M. Hernández-Córdoba, *Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling*, Spectrochim. Acta Part B, 52 (1997) 2085-2092.
 106. G. Bombach, K. Bombach, W. Klemm, *Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and cold vapor atomic absorption*, Fresenius J. Anal. Chem., 350 (1994) 18-20.
 107. S.M. Maia, B. Welz, E. Ganzarolli, A.J. Curtius, *Feasibility of eliminating interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using analyte transfer to the permanently modified graphite tube surface*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 473-484.
 108. E. Bulska, W. Jedral, *Application of Pd- and Rh-plating of the GF in ETAAS*, J. Anal. At. Spectrom., 10 (1995) 49-53.
 109. P. Heininger, J. Pelzer, R. Henrion, G. Henrion, *Results of a complex round robin test with four river sediments*, Fresenius J. Anal. Chem. 360 (1998) 344-347.
 110. P. Jones, S. Hardy, *Development of a capillary electrophoretic method for the separation and determination of trace inorganic and organomercury species utilizing the formation of highly absorbing water soluble dithizone sulphonate complexes*, J. Chromatogr., A 765 (1997) 345-352.
 111. C. Burrini, A. Cagnini, *Determination of mercury in urine by ET AAS using complexation with dithizone and extraction with cyclohexane*, Talanta, 44 (1997) 1219-1223.
 112. B. Salih, R. Say, A. Denizli, Ö. Genç, E. Pişkin, *Determination of inorganic and organic mercury compounds by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after preconcentration on dithizone-anchored poly(ethylene glycol dimethacrylate-hydroxyethylmethacrylate) microbeads*, Anal. Chim. Acta, 371 (1998) 177-185.
 113. M.E. Mahmoud, M.M. Osman, M.E. Amer, *Selective pre-concentration and solid-phase extraction of mercury (II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases*, Anal. Chim. Acta, 415 (2000) 33-40.

114. S. Landi, F. Fagioli, C. Locatelli, R. Vecchiotti, *Digestion method for the determination of mercury in vegetable matrices by cold vapor atomic absorption spectrometry*, Analyst, 115 (1990) 173-177.
115. B. Welz, D.L. Tsalev, M. Sperling, *On-line microwave sample pretreatment for the determination of mercury in water and urine by flow-injection cold-vapor atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 261 (1992) 91-103.
116. D.E. Nixon, M.F. Burritt, T.P. Moyer, *The determination of mercury in whole blood and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 54 (1999) 1141-1153.
117. B.V. L'vov, *Recent advances in absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 45 (1990) 633-655.
118. U. Kurfürst, *General aspects of the graphite furnace solid sampling method*, in: U. Kurfürst ed., *Solid Sample Analysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, pp. 115-116.
119. B. Dočekal, V. Krivan, *Determination of trace impurities in powdered molybdenum metal and molybdenum silicide by solid sampling GF AAS*, Spectrochim. Acta Part B, 50 (1995) 517-526.
120. K.C. Friese, V. Krivan, O. Schuierer, *Electrothermal atomic absorption spectrometry using an improved solid sampling system for the analysis of high-purity tantalum powders*, Spectrochim. Acta Part B, 51 (1996) 1223-1233.
121. A.F. Silva, B. Welz, A. J. Curtius, *Nobel metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous solution*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 2031-2046.
122. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), resolução nº 008 de 15 de junho de 1988, Brasília, DF, Brasil.
123. S.M. Maia, M. G. R. Vale, B. Welz, A. J. Curtius, *Feasibility of isotope dilution calibration for the determination of thallium in sediment using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001) 1263-1275.
124. I. López-García, M. Sánchez-Merlos, M. Hernández-Córdoba, *Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling*, Spectrochim. Acta Part B, 52 (1997) 2085-2092.

125. P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Piñeiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, *Palladium as a chemical modifier for the determination of mercury in marine sediment slurries by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 296 (1994) 181-193.
126. P. Bermejo-Barrera, M.C. Barciela-Alonso, J. Moreda Piñeiro, C. González-Sixto, A. Bermejo-Barrera, *Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier*, Spectrochim. Acta, Part B 51 (1996) 1235-1244.
127. F. Vanhaecke, I. Gelaude, L. Moens, R. Dams, *Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of Hg in sludge samples*, Anal. Chim. Acta, 383 (1999) 253-261.
128. H.C. Liao, S. J. Jiang, *Determination of cadmium, mercury and lead in coal fly ash by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 54 (1999) 1233-1242.
129. J.P. Matousek, R. Iavetz, K. J. Powell, H. Louie, *Mechanistic studies on the trapping and desorption of volatile hydrides and mercury for their determination by electrothermal vaporization-inductively-coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 147-155.
130. C.C. Chang, S. J. Jiang, *Determination of Hg and Bi by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using vapor generation with in situ preconcentration in a platinum-coated graphite furnace*, Anal. Chim. Acta, 353 (1997) 173-180.
131. U. Brennfleck, G. Müller-Vogt, W. Wendl, *Stabilization of the oxide forming elements, lead, thallium and tin, in graphite tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry by intercalation*, Spectrochim. Acta Part B, 51 (1996) 1139-1145.
132. M. Villar, F. Alava, I. Lavilla, C. Bendicho, *Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme*, J. Anal. At. Spectrom., 16 (2001) 1424-1428.
133. M.G.R. Vale, M. M. Silva, B. Welz, R. Nowka, *Control of spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium in river and marine*

- sediments using solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 17 (2002) 38-45.
134. B. Welz, M. G. R. Vale, M. M. Silva, H. Becker-Ross, M. D. Huang, S. Florek, U. Heitmann, *Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 1043-1055.
 135. H.H. Lu, S. J. Jiang, *Organic acids as the modifier to determine Zn, Cd, Tl and Pb in soil by slurry sampling electrothermal vaporization inductively-coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 429 (2001) 247-255.
 136. D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, L. Lampugnani, A.D'Ulivo, R. Georgieva, *Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality*, Spectrochim. Acta Part B 55 (2000) 473-490.
 137. M.A. Vieira, B. Welz, A. J. Curtius, *Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 2057-2068.
 138. Falbe, J.; Reglitz M. (Eds.), Römpp Chemie Lexikon, 9th ed.; Georg Thieme: Stuttgart, **1992**; 4549–4550.
 139. B.L Carson,.; H.V. Ellis,; J.L. McCann, *Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans*; Lewis Publishers: Chelsea, MI **1986**; 243–254.
 140. L.B. Clarke, L.L. Sloss, *Trace elements – emissions from coal combustion and gasification*, IEA Coal Research, London, 1992, Chapter 2.
 141. J.O. Nriagu, *Global metal pollution – poisoning the biosphere*, Environment, 32 (1990) 7-33.
 142. M.G.R. Vale, B. Welz, *Spectral and non-spectral interferences in the determination of Thallium in environmental materials using electrothermal atomization and vaporization Techniques—a case study*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 1821-1834.
 143. E.N. Pollock, *Trace impurities in coal by wet chemical methods*, in: S.P. Babu (ed.), Trace elements in Fuel, American Chemical Society, Washington, DC, 1975, p. 23-34.
 144. Z. Sulcek, P. Povondra, *Method of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989, p. 325.

145. H.M. Kingston, S. Haswell, *Microwave enhanced chemistry*, American Chemical Society Professional Book Series, ACS, Washington, DC, 1997.
146. S. Fadda, A. Rivoldini, I. Cau, *ICP-MS determination of 45 trace elements in whole coal using microwave-oven acid digestion for sample preparation*, *Geostandard Newslett.* 19 (1995) 41-54.
147. H. Lachas, R. Richaud, K.E. Jarvis, A.A. Herold, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti, *Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes*, *Analyst*, 124 (1999) 177-184.
148. L.B. Figueroa, J.I. Alvarado, J.R. Dominguez, *Graphite furnace atomic absorption determination of Cu, Mn and Ni in coal after sample dissolution by alkaline fusion*, *At. Spectrosc.*, 18 (1997) 13-16.
149. M.A. Belarra, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens, *Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?* *Trends Anal. Chem.*, 21 (2002) 828-839.
150. M.G.R. Vale, M.M. Silva, B. Welz, É.C. Lima, *Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *Spectrochim. Acta Part B*, 56 (2001) 1859-1873.
151. M.G.R. Vale, M.M. Silva, B. Welz, R. Nowka, *Control of spectral and nonspectral interferences in the determination of thallium in river and marine sediments using solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002) 38-45.
152. J.A. Holcombe, J.M. Harnly, *Minimization of background correction errors using nonlinear estimates of the changing background in carbon furnace atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2606-2611.
153. S.M. Maia, D. Pozebon, A.J. Curtius, *Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 330-337.
154. U. Kurfürst, *General aspects of the graphite furnace solid sampling method*, in: U. Kurfürst (ed.), *Solid Sample Analysis*; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, pp. 115-116.

8. ARTIGOS PUBLICADOS

A.F. Silva, B. Welz, A. J. Curtius, *Nobel metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous solution*, Spectrochim. Acta Part B, **57** (2002) 2031-2046.

A.F. Silva, L.F. Dias, T.D. Saint’Pierre, A. J. Curtius, B. Welz, *Determination of Hg and Tl in environmental reference materials using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with permanganate as modifier and calibration against aqueous solution*, J. Anal. At. Spectrom., **18** (2003) 344-349.

A.F. Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, M.G.R.Vale, M.M Silva, A. Klassen, U. Heitmann, *Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high resolution monochromator and CCD array detector*, Spectrochim. Acta Part B, **59** (2004) 841-850.

M.G.R. Vale, I.C.F. Damin, A. Klassen, M.M. Silva, B. Welz, A.F. Silva, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, U. Heitmann, *Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Microchem. Journal, **77** (2004) 131-140